

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-034725**(43)Date of publication of application : **07.02.2003**

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/32
// C08L101:00

(21)Application number : **2002-136808**(71)Applicant : **KAO CORP**(22)Date of filing : **13.05.2002**

(72)Inventor : **NANBU HIROMI**
KITO TETSUJI
HASEBE YOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : **2001146733** Priority date : **16.05.2001** Priority country : **JP****(54) SILICONE DENATURED WATER-ABSORBING POLYMER PARTICLE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-absorbing polymer particle where silicone is stably present on the surface of a water-absorbing polymer even in a formulation system of various preparations and which can impart a dry feeling on use even after absorbing water and is suitable, in particular, for a cosmetic composition.

SOLUTION: The surface of the silicone denatured water-absorbing polymer particle is coated with a silicone compound having one or more functional groups by a chemical bonding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silicone denaturation absorptivity polymer particle by which the front face of an absorptivity polymer particle was covered with chemical association with the silicone compound which has one or more sorts of functional groups.

[Claim 2] The silicone denaturation absorptivity polymer particle according to claim 1 which is one or more kinds chosen from the group which the functional group of the silicone compound which has one or more sorts of functional groups becomes from the amino group, ammonium, a hydroxy group, a carboxy group, an epoxy group, the alkoxy group of hydrolysis nature, and the partial saturation radical of radical polymerization nature.

[Claim 3] The silicone denaturation absorptivity polymer particle according to claim 1 or 2 which an absorptivity polymer particle turns into from the polymer of a hydrophilic vinyl monomer, or the bridge formation object of a copolymer.

[Claim 4] The silicone denaturation absorptivity polymer particle obtained by carrying out the opposite phase suspension polymerization of the hydrophilic vinyl monomer under existence of the silicone compound which has one or more sorts of functional groups.

[Claim 5] The manufacturing method of the silicone denaturation absorptivity polymer particle by which the front face of an absorptivity polymer particle was covered with chemical association with the silicone compound which has one or more sorts of functional groups which has the process which carries out the polymerization of the hydrophilic vinyl monomer by the opposite phase suspension-polymerization method under existence of the silicone compound which has one or more sorts of functional groups.

[Claim 6] The manufacturing method of the silicone denaturation absorptivity polymer particle by which the front face of an absorptivity polymer particle was covered with chemical association with the silicone compound which has one or more sorts of functional groups which has the process which heats the silicone compound which has an absorptivity polymer particle and one or more sorts of functional groups under existence of water.

[Claim 7] claims 1-4 — the charge of makeup containing a silicone denaturation absorptivity polymer particle given [one of] in a term.

[Claim 8] The charge of makeup according to claim 7 which is an antiperspirant.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is the silicone compound which has one or more sorts of functional groups, and especially relates to skin care products, such as the charge of makeup, for example, an antiperspirant etc., a hair treatment product, a makeup product, etc. at a useful silicone denaturation absorptivity polymer particle about the absorptivity polymer particle which had the particle front face covered with chemical association, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] An absorptivity polymer is used in extensive fields, such as a water retention agent in health material, such as sanitary items and a diaper, and the agricultural field, a soil conditioner and also artificial snow of an artificial skiing area, and a scrub agent of the charge of washing its face. Moreover, in the field of the charge of makeup, the example which uses the self-bridge formation mold sodium polyacrylate other than these applications as an antiperspirant which absorbs sweat is indicated by JP,60-81120,A. However, this absorptivity polymer has the problem of being sticky, after sweat absorption.

[0003] On the other hand, a bridge is constructed by polyvalent metal ion or the organic cross linking agent, or the approach of carrying out hydrophobing processing of the front face of an absorptivity polymer with hydrophobic matter, such as a non-volatile hydrocarbon or calcium stearate powder, is learned so that an absorptivity polymer may cause neither adhesiveness nor gel blocking (as *****) after water absorption and on a front face.

[0004] For example, to JP,9-13966,A, the absorptivity resin which the silicone system surfactant of HLB 7-18 comes to process in absorptivity resin and by which refining was carried out is indicated. However, by this approach, in order that a silicone system surfactant may stick to the front face of absorptivity resin physically, in the combination formula of the charge of makeup, the problem that it cannot exist in stability is shown in the front face of absorptivity resin according to an operation with other components.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Silicone exists in stability during the combination formula of various pharmaceutical preparation at the front face of an absorptivity polymer particle, and the technical problem of this invention is to offer the absorptivity polymer particle which can give the feeling of an activity which carried out dry one after water absorption.

[0006]

[Means for Solving the Problem] When this invention persons made silicone exist by the integrated state irreversible to an absorptivity polymer particle front face, the obtained silicone denaturation water absorption polymer particle had sufficient water absorbing power, and also after water absorption swelling, there was little stickiness and it found out that these physical properties were demonstrated during the combination formula of various pharmaceutical preparation.

[0007] Namely, this invention was covered by chemical association by the silicone compound with which the front face of an absorptivity polymer particle has one or more sorts of functional groups. It is a thing about a silicone denaturation absorptivity polymer particle. The silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention The silicone compound which has one or more sorts of functional groups for a hydrophilic vinyl monomer is made to exist in the system of reaction, and it is manufactured the process which carries out a polymerization by the opposite phase suspension-polymerization method, or by making the silicone compound which has one or more sorts of functional groups afterwards react to an absorptivity polymer particle front face. Furthermore, this invention relates to the charge of makeup containing the above-mentioned silicone denaturation absorptivity polymer particle, especially an antiperspirant.

[0008]

[Embodiment of the Invention] About the configuration of the silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention, there is nothing, and a true globular shape, an egg shape, massive, etc. are mentioned, in addition especially definition can use both the shape of the shape of a piece of phosphorus, tabular, fibrous, and the particle aggregate (letter of granulation), and an indeterminate configuration. desirable — from the true globular shape from the ease of receiving, an egg shape, and a thing desirable still that it is massive and in feel — true — it is spherical. These may be porosity.

[0009] A true globular shape, an egg shape, when massive, in order that the silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention may not be visually conspicuous and may carry out as a charge of makeup, 0.1 micrometers – 500 micrometers of 0.5 micrometers – 250 micrometers of 1 micrometer – 150 micrometers of mean particle diameter are 1–50 micrometers most preferably especially preferably still more preferably. It can ask for mean particle diameter by performing image analysis of the cross section of the dry absorptivity polymer particle with an optical microscope.

[0010] The coefficient of water absorption of the silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention can be calculated by the measurement-of-water-absorption method mentioned later. a coefficient of water absorption — desirable — 5 g/g – 500 g/g — further — desirable — 5 g/g – 100 g/g — especially — desirable — 5g/g— it is 5 g/g – 20 g/g most preferably 50 g/g. In this range, it is enough, and a feeling of stickiness is also reduced and a coefficient of water absorption is desirable.

[0011] The front face of an absorptivity polymer particle is the absorptivity polymer particle covered by chemical association by the silicone compound which has one or more sorts of functional groups, and the silicone denaturation absorptivity polymer particles of this invention are the functional group which exists the silicone compound which has one or more sorts of functional groups in the front face of an absorptivity polymer particle through this functional group, and a chemical bond and the thing which it has on the front face of an absorptivity polymer particle by covalent bond and/or ionic bond preferably. Carrying out the chemical bond carries out stirring processing (30rpm, 50 degrees C) of the silicone denaturation polymer particle (10 % of the weight of pair chloroform) in chloroform for 2 hours, and it can check the washing process which carries out centrifugal separation in silicone existing in the absorptivity polymer particle as the line 3 times.

[0012] Moreover, a coat means having covered a part of particle front face of an absorptivity polymer particle at least to extent which can suppress stickiness of the front face of a water absorption swelling particle. The SEM photograph of the silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention in dryness is shown in drawing 1 and 2.

[0013] Minimums are more than the 0.1 weight sections preferably, and are more than the 0.5 weight section still more preferably, and the abundance to the absorptivity polymer particle of the silicone which has one or more sorts of functional groups is more than 1 weight section especially preferably, when the absorptivity polymer particle whole quantity is made into the 100 weight sections. Upper limits are below 5 weight sections especially preferably below 10 weight sections still more preferably below 30 weight sections preferably. It checks [there is no feeling of stickiness after water absorption, and /especially a water absorption rate] and is desirable if the amount of silicone is this range.

[0014] The silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention is manufactured according to the raw material and manufacturing method of a publication below.

[0015] If it is the polymer which has the operation which absorbs moisture as a polymer used for the absorptivity polymer particle of [absorptivity polymer particle] this invention, a natural polymer, a semisynthesis polymer, and a synthetic polymer can be used. [which is the polymer which has bridge formation originating in the bridge formation which minded the bridge formation object, the hydrogen bond, or the hydrophobic bond of the polymer by the bridge formation approach (**) mentioned later as such a polymer that what is necessary is just the polymer which has the structure of cross linkage in order to have water nature, bridge formation originating in the partial crystal structure, a helical structure, etc. (**), however a polymer (**) mean a polymer or a copolymer —] .

[0016] for example, — nature — a polymer — a semisynthesis — a polymer — ***** — starch — a carrageenan — gelatin — an agar — DORAGANTOGOMU — a viscose — a cellulose (for example, crystalline cellulose) — methyl cellulose — ethyl cellulose — hydroxyethyl cellulose — a carboxymethyl cellulose — etc. — or — those — bridge formation — the body — for example, — starch – (meta) — acrylate — a graft copolymer (or bridge formation object) — [— however — an acrylic acid (meta) — an acrylic acid — methacrylic acid — or — those — mixture — meaning —] — etc. — it can mention .

[0017] As a synthetic polymer, the bridge formation object of the polymer (**) of a hydrophilic monomer (for example, an anionic monomer or its salt, the Nonion nature hydrophilic radical content monomer, an amino-group content monomer, the fourth class ghost of its, or its acid neutralization object) can be mentioned. Especially a hydrophilic vinyl monomer is easy to manufacture and is desirable. Underwater [100g] (25 degrees

°C) and solubility are desirable, a hydrophilic property is 6% of the weight or more of a thing, and a hydrophilic monomer exceeds 20 % of the weight more preferably.

[0018] As an example of the monomer used for manufacture of a synthetic polymer, an acrylic acid (meta), A maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, an itaconic acid, 2-(meta) acryloyl ethane sulfonic acid, 2-(meta) acryloyl propane sulfonic acid, a 2-(meta) acrylamide-isobutane sulfonic acid, An anionic monomer or its salts, such as a vinyl sulfonic acid and a styrene sulfonic acid; (meta) Acrylamide, N-permutation (meta) acrylamide, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Polyethylene-glycol (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, The Nonion nature hydrophilic radical content monomers, such as N-vinyl acetamide; N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Amino-group content monomers, the fourth class ghosts of those or those acid neutralization objects, etc., such as N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, can be mentioned concretely. As a desirable acid for obtaining an acid neutralization object, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, an acetic acid, a formic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a citric acid, a tartaric acid, an adipic acid, a lactic acid, etc. are mentioned, and common alkylating agents, such as alkyl halides, such as a methyl chloride, an ethyl chloride, a methyl bromide, and a methyl iodide, a dimethyl sulfate, diethyl sulfate, and sulfuric-acid G n-propyl, are mentioned as the fourth class-ized agent. As a counter ion, halogen ion, such as chlorine, and organic anions, such as a methosulfate, are mentioned. Moreover, preferably, hydrophobic vinyl monomers, such as acrylic ester, such as methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, and butyl (meta) acrylate, and vinyl acetate, propionic-acid vinyl, can be used together in the amount of all monomers which is 20 or less % of the weight still more preferably 50 or less % of the weight to extent which does not check the hydrophilic property of the polymer obtained to the degree of pole, and can also be copolymerized in it. Underwater [100g] (20 degrees C) and solubility are desirable, and hydrophobicity is 3 or less % of the weight of a thing still more preferably less than 6% of the weight. Although there is especially no minimum, you may be 0.01 % of the weight or more. as a monomer component — among these — since — although one sort or two sorts or more can be chosen and used, it is high, and water absorption capacity is easy to come to hand, and the bridge formation object of the polymer (**) of alpha, the acrylic acid which is beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer (meta), a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, an itaconic acid, or its salt has it. [desirable] Other monomers can also be copolymerized in addition to alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer. In order to make water absorption capacity high, all monomers are desirable and alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer is 90 % of the weight or more especially preferably 70% of the weight or more still more preferably 50% of the weight or more.

[0019] Preferably Furthermore, a Pori (meta) acrylate bridge formation object, the bridge formation object of the Pori (vinyl alcohol/(meta) acrylate) copolymer, It is the partial bridge formation object of the high molecular compound which has carboxyl groups, such as a bridge formation object of a starch-(meta) acrylate graft copolymer, and a bridge formation object of a polyvinyl alcohol-Pori maleic-anhydride salt graft copolymer, or a salt of those. It is desirable to use the bridge formation object of a Pori (meta) acrylate bridge formation object or a starch-(meta) acrylate graft copolymer from the point of desirable high absorptivity ability especially. It is further especially desirable to use a Pori (meta) acrylate bridge formation object, and since electric dissociation exponent is high and the deodorization capacity mentioned later is high, it is most desirable to use a methacrylate bridge formation object. The above-mentioned absorptivity polymer may be used independently respectively, and may be used combining two or more kinds.

[0020] Moreover, as a "salt", alkali-metal salts (sodium salt, potassium salt, lithium salt, etc.), an alkaline earth metal salt, ammonium salt (a calcium salt, magnesium salt, barium salt, etc.) (quaternary ammonium salt, quaternary alkyl ammonium salt, etc.), etc. are mentioned, for example. Especially, sodium salt is the cheapest and desirable. here — whenever [neutralization / of the above-mentioned absorptivity polymer particle] — the mol of the acid radical in this absorptivity polymer (or base) — it is 40 - 95% especially preferably 1 to 99% still more preferably 0.01 to 100% preferably based on a number. in addition — although the salt of the acid radicals in this absorptivity polymer (or base) is constituted with "whenever [neutralization]" in this invention — comparatively (mol criteria) — namely, the mol of the acid radical (or base) which constitutes (salt — number)/(mol of whole acid radical (or base) which constitutes free acid radical [which can constitute a salt] (or base), and salt number) x — 100 (%) is said.

[0021] as the approach of making the bridge formation object of the [bridge formation approach and cross linking agent] above-mentioned (**) polymer forming — the self-bridge formation at the time of the (a) polymerization, copolymerization with (b) polyfunctional monomer, and exposure of the (c) radiation etc. — the covalent-bond nature bridge formation which constructed the bridge by the approach, and the ionic bond nature bridge formation through (d) polyvalent metal ion are mentioned. Also in these, (b) is desirable from the stability of the structure of cross linkage, and the point of the ease of manufacturing, and the compound which has

functional groups other than at least two partial saturation radicals is mentioned to the cross-linking vinyl monomer which has at least two reactant partial saturation radicals in a molecule as a polyfunctional monomer, and intramolecular.

[0022] Although it is desirable to carry out into a polymerization reaction system as for bridge formation, it makes a cross linking agent and a silicone denaturation absorptivity polymer particle both exist after a polymerization reaction by the approach of of the above (a), (b), or (d), and is desirable so that it may be indicated by the manufacturing method 1 mentioned later. [of the above (b) or the surface bridge formation approach by the approach of (d)] It is also desirable to both perform law.

[0023] Moreover, when making the silicone which has an absorptivity polymer (or particle) and one or more sorts of functional groups react so that it may be indicated by the manufacturing method 2 mentioned later, it is also desirable to use the above (b) or the bridge formation approach of (d).

[0024] As a cross-linking vinyl monomer which has at least two reactant partial saturation radicals of (b) in a molecule (1) Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Zypro pyrene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 2-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, The acrylic ester (meta) compound of polyhydric alcohol, such as pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate; (2) N-methyl allyl compound acrylamide, N-vinyl acrylamide, N, and N'-methylenebis (meta) acrylamide, Acrylamide compound; (3) divinylbenzenes, such as a bis-acrylamide acetic acid, Divinyl compound; (4) diallyl phthalates, such as the divinyl ether and a divinyl ethylene urea, Diallyl maleate, a diaryl amine, a triaryl amine, triaryl ammonium salt, Pori allyl compound; (5) vinyl (meta) acrylate, such as an allyl compound etherification object of pentaerythritol, and an allyl compound etherification object of SUKUROZE which has at least two allyl compound ether units in a molecule, The acrylic ester (meta) of unsaturated alcohol, such as allyl compound (meta) acrylate and 2-hydroxy-3-acryloyloxypropyl (meta) acrylate, etc. is mentioned.

[0025] In the cross-linking vinyl monomer which has these at least two reactant partial saturation radicals in a molecule, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, a divinylbenzene, the pentaerythritol triaryl ether, the pentaerythritol tetra-allyl compound ether, and methylenebis acrylamide are desirable.

[0026] As a compound which has functional groups other than at least two partial saturation radicals in intramolecular (6) Ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, A polyethylene glycol, a glycerol, polyglycerin, propylene glucohol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, Neopentyl alcohol, diethanolamine, TORIJI ethanolamine, A polypropylene glycol, polyvinyl alcohol, pentaerythritol, Sorbitol, sorbitan, a glucose, mannite, Manni Tan, cane sugar, Polyhydric-alcohol; (7) ethylene glycol diglycidyl ether, such as grape sugar, Polyethylene glycol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Poly glycidyl ether; (8) epichlorohydrin, such as polyglycerol polyglycidyl ether, Halo epoxy compound; (9) glutaraldehydes, such as alpha-methyl chlorohydrin, Multiple-valued carboxylic acids, such as polyamine compound, such as poly aldehyde; (10) ethylenediamine, such as glyoxal, and polyethyleneimine, (11) oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a fumaric acid, a maleic acid, and an adipic acid, are mentioned.

[0027] In the compound which has functional groups other than at least two partial saturation radicals, ethylene glycol diglycidyl ether and polyethylene glycol diglycidyl ether are preferably used for such intramoleculars.

[0028] Specifically as polyvalent metallic salt of (d), (12) aluminum salt, magnesium salt, a calcium salt, etc. are mentioned for metal alkoxides, such as borate, such as a hydroxide of the metal of 2A groups of a long period mold periodic table, such as a calcium hydroxide, a calcium chloride, a calcium carbonate, a calcium oxide, chlorination borax magnesium, a magnesium oxide, an aluminum chloride, a zinc chloride, and a nickel chloride, 3B group, and eight groups, a halogenide, a carbonate, an oxide, and borax, and aluminum isopropylate, etc. These one sort or two sorts or more can be used after taking reactivity into consideration.

[0029] although the addition of a cross linking agent changes also with the class of cross linking agent, and bridge formation approaches — the total amount of monomers, and the 100 weight sections — receiving — the inside of the system of reaction — desirable — 0.001 — 20 weight section — further — desirable — 0.01 — 10 weight section — 0.01 — 5 weight section existence is recognized especially preferably. Above the 0.001 weight section, since the rate of the amount of water-soluble components of the absorptivity polymer obtained decreases, a coefficient of water absorption is maintainable, and on the other hand, if it is below 20 weight sections, crosslinking density will become moderate and it will become enough [the coefficient of water absorption of the absorptivity polymer obtained].

[0030] The silicone compound which has one or more sorts of functional groups used for [silicone compound which has one or more sorts of functional groups] this invention is a RIKON compound which contains a

chemical bond and at least two or more silicon atoms which have covalent bond and/or ionic bond, and one or more made functional groups preferably on an absorptivity polymer particle front face.

[0031] In order to stop gel blocking of polymer particles, and the feeling of greasiness at the time of an activity, it is desirable that it is hydrophobicity. It is the silicone compound which has the functional group of two or more classes especially, and when it has the functional group which does not contribute to a reaction, it is desirable that it is hydrophobicity.

[0032] The solubility of the silicone compound which has underwater [of 100g] and one or more sorts of 25-degree C functional groups is desirable 10 or less % of the weight, and hydrophobicity is 0.1 or less % of the weight of a thing especially preferably 0.5 or less % of the weight still more preferably 1 or less % of the weight. Although there is especially no minimum, you may be 0.0001 % of the weight or more.

[0033] the weight average molecular weight of the silicone which has one or more sorts of functional groups. used for this invention — desirable — 1000–500,000 — further — desirable — 3000–200,000 — it is 10,000–200,000 especially preferably. The measuring method of this weight average molecular weight is based on gel permeation chromatography (GPC, polystyrene conversion, an eluate:chloroform).

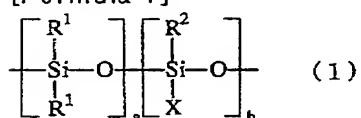
[0034] At least one or more sorts of functional groups chosen from the group which consists of the amino group, ammonium, a hydroxy group, a carboxy group, an epoxy group, a hydrolysis nature alkoxy group, and a partial saturation radical of radical reaction nature are desirable, at least one or more sorts of functional groups of a functional group chosen from the group which consists of the amino group, ammonium, a carboxy group, an epoxy group, and a partial saturation radical of radical polymerization nature are still more desirable, and it is desirable that they are especially an amino group and/or ammonium. The mixture locates in any of the side chain of a siloxane, a piece end, and/or both ends and is sufficient as these functional groups. The example of a silicone compound of having one or more sorts of functional groups used for this invention is shown below.

1) The silicone compound which has an amino group and/or ammonium (henceforth amino denaturation silicone)

As for an amino denaturation silicone compound, what has the polymerization unit expressed with the following general formula (1) is desirable. the inside of a general formula (1), and R1 — mutual — independently — a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1–6, for example, an alkyl group, and a phenyl group — being shown — desirable — a methyl group and an ethyl group — it is a methyl group still more preferably.

[0035]

[Formula 1]



[0036] R1 shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1–6 among [type, R2 shows either R1 or X, and X shows the reactant functional group expressed with –R3–Z. (R3 shows direct coupling or the bivalence hydrocarbon group of carbon numbers 1–20.) Z shows the 1–3rd class amino-group content radical or the fourth class ammonium content radical. a shows two or more numbers and b shows one or more numbers.] .

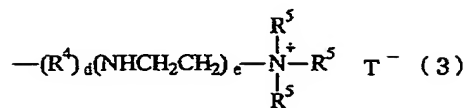
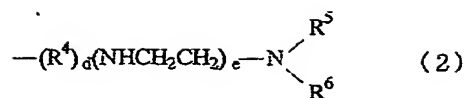
[0037] Among a general formula (1), the straight chain or the branched-chain alkylene group of carbon numbers 1–6 is preferably desirable, a methylene group, ethylene, a trimethylene radical, a propylene radical, a tetramethylen radical, etc. are mentioned, and R3 is a trimethylene radical or a propylene radical more preferably.

[0038] Moreover, a and b show the number of repeats of a polymerization unit among a general formula (1), respectively. a shows the number of 2–1000, and b shows the number of 1–50 preferably.

[0039] Moreover, the amino group or ammonium content radical of Z expressed with a following general formula (2) or a following general formula (3) is desirable among a general formula (1).

[0040]

[Formula 2]



[式中、R⁴は $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$

又は $\text{—OCH}_2\text{CH—}$ を示し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ

水素原子又は1価の炭化水素基を示し、d及びeはそれぞれ0～6の整数を示し、Tはハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

[0041] Desirable X radicals are $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3$ and $-(CH_2)_3-NH_2$, $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$, $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$, $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$, and Cl^- among a general formula (1). Furthermore, it is $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ preferably.

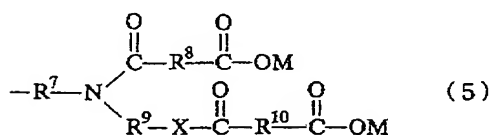
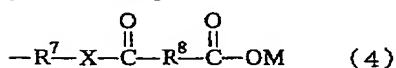
[0042] Moreover, as an example of T- in a general formula (3), organic anions, such as halogen ion, such as chlorine, iodine, and a bromine, a methosulfate, ETOSARUFETO, METOFOSUFETO, and ETOFOSUFETO, are mentioned.

[0043] The weight average molecular weight of amino denaturation silicone is 3000–200,000 preferably, and the amine equivalent tends to react with the anionic functional group of an absorptivity polymer, and in order for silicone to be hydrophobicity, it is [mol] 1000–5000g/mol still more preferably 250–10000g /preferably. The amine equivalent can be calculated by titrating with the hydrochloric acid of concentration known among solvents, such as ethanol and chloroform.

[0044] 2) The silicone compound which has a carboxy group (henceforth carboxy denaturation silicone)
A carboxy denaturation silicone compound has the desirable organopolysiloxane compound which the carboxy group indicated by the compound which the silicon atom and the carboxy group have combined with saturated hydrocarbon, and the list at JP,2002-114849,A, and/or its salt have combined with the silicon atom with a general formula (4) and the structure of (5) expressed with either at least.

[0045]

[Formula 3]



[0046] R7, R8, R9, and R10 show among [type the same, the straight chain of carbon numbers 2–22 which may differ and may have the substituent containing a hetero atom, a branched-chain alkylene group, an alkenylene group, or an arylene radical. X shows –O– or a –NH–radical. M shows alkyl with a hydrogen atom, a metal, ammonium, and 1–22 total carbon or alkenyl ammonium, the alkyl of carbon numbers 1–22 or alkenyl permutation pyridinium, alkanol ammonium with 1–22 total carbon, or basic amino acid.] .

[0047] Moreover, the both-sexes ionomer siloxane which has the carboxy group indicated by JP,6-1711,A and both the functional groups of ammonium can also be used preferably.

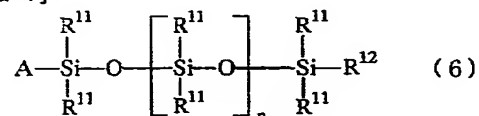
[0048] The weight average molecular weight of a carboxy denaturation silicone compound is 3000–200,000 preferably. The carboxy equivalent tends to react with the cationic functional group of an absorptivity polymer, and in order for silicone to be hydrophobicity, it is [mol] 1000 – 5000 g/mol still more preferably 250–10000 g /preferably. The carboxy equivalent can be calculated by titrating by NaOH of concentration known among solvents, such as ethanol and chloroform.

[0049] 3) The silicone compound which has an epoxy group (henceforth epoxy denaturation silicone)

As an epoxy denaturation silicone compound, the piece end and/or both-ends epoxy group content silicone compound which are expressed with a general formula (6) are desirable.

[0050]

[Formula 4]



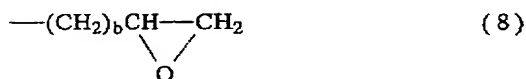
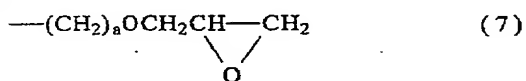
[0051] the inside of [type and R11 are the same respectively — or it differs, and in a univalent hydrocarbon group and R12, an epoxy content radical or a univalent hydrocarbon group, and A show an epoxy content radical, and n shows the number of 1–10000.] .

[0052] As a univalent hydrocarbon expressed with R11, fluorine atom permutation alkyl groups, such as aryl groups, such as cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl radical, and a phenyl group, and a trifluoro propyl group, etc. are mentioned. Although R11 may have the same all or may differ, it is desirable for all R11 to be a methyl group.

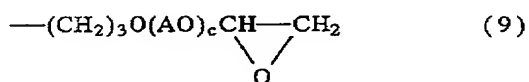
[0053] Among a general formula (6), although there is especially no limit as an epoxy content radical expressed with A, the radical specifically expressed with following general formula (7) – (9) is mentioned.

[0054]

[Formula 5]



[式中、a, bはそれぞれ1以上の整数を示す。]



[式中、c は1以上の整数を示し、c 個のAOは同一又は

異なつて、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。]

[0055] In a general formula (6), when the same as R11, it becomes piece end epoxy group content silicone, and when R12 is the same as A, it becomes both-ends epoxy group content silicone.

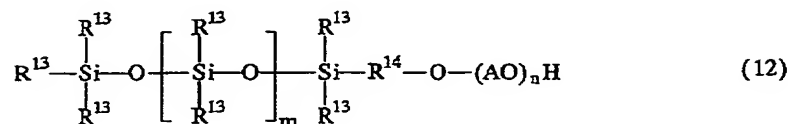
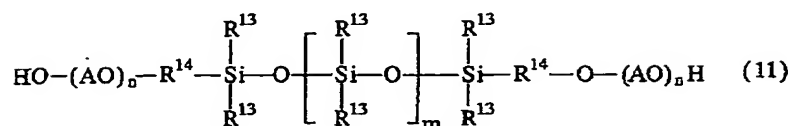
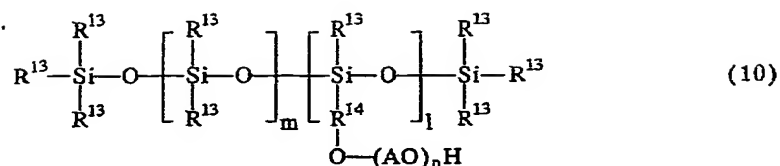
[0056] As epoxy denaturation silicone, the piece end epoxy group content silicone as R11 with R12 [same] is desirable, as a hydrocarbon group, fluorine atom permutation alkyl groups, such as aryl groups, such as cycloalkyl radicals, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl radical, and a phenyl group, and a trifluoro propyl group, etc. are mentioned, and it is desirable that it is a methyl group.

[0057] Among a general formula (6), as for n, 1–500 are desirable, 5–100 are still more desirable, and 10–especially 50 are desirable.

[0058] 4) As a silicone compound which has the silicone compound hydroxy group which has a hydroxy group, the epoxy group expressed with the branch-type silicone of the following general formula (10), the both-ends mold silicone of the following general formula (11), the piece end mold silicone of the following general formula (12), and above-mentioned general formula (7) – (9) can mention a thing, alkyl glyceryl ether denaturation silicone given in JP,5-112424,A, etc. which were hydrolyzed. Here, as for the number of l, m, and n in following general formula (10) – (12), it is desirable that HLB of the silicone which has a hydroxy group considers as combination of arbitration which becomes less than seven. HLB is six or less more preferably. HLB can be calculated by weight fraction /5 of a polyoxyalkylene group. R13 is a methyl group and R14 has a desirable trimethylene radical.

[0059]

[Formula 6]

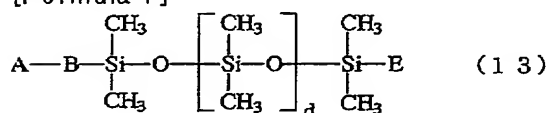


[0060] the inside of [type and AO are the same — or it differs and an ethyleneoxy radical or a propyleneoxy radical, and R13 are the same — or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1–4 and R14 are the same — or it differs, and the alkylene group of carbon numbers 1–8 and l show one or more integers, and m and n show zero or more integers, respectively.] .

[0061] 5) As a silicone compound which has the partial saturation radical of the silicone compound radical polymerization nature which has the partial saturation radical of radical polymerization nature, the compound expressed with a general formula (13) is illustrated.

[0062]

[Formula 7]

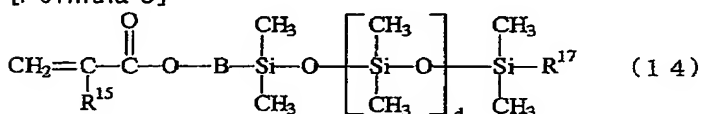


[0063] A shows among [type the radical expressed with $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}15)\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}15)\text{CONR}16-$, or $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$. However, as for R15, H, or CH_3 , —, R16 are H or $\text{CyH}_{2y+1}-$ (integer of $y=1-4$). B shows the radical expressed with $-(\text{CH}_2\text{O})_m-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ ($m=0$ or 1 , integer of $n=1-10$). E shows the radical expressed with $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}-$ (the number of $p=1-4$). d shows the number of $3-1500$.] .

[0064] Also in the compound of a general formula (13), in order to attain the object of this invention, especially the compound expressed with a general formula (14) is desirable.

[0065]

[Formula 8]



[0066] R15, B, and d show the same semantics as said general formula (13) among [type. R17 shows the alkyl group of carbon numbers 1–4.] .

[0067] The silicone compound which has the partial saturation radical of such radical polymerization nature is compoundable from the method of using the chain transfer method for example, by the radical polymerization method, or the approach by anion living polymerization.

[0068] As for the number average molecular weight (Mn) of the silicone compound which has the partial saturation radical of radical polymerization nature used for this invention, 500–100,000 are desirable, and 1,000–50,000 are more more desirable than the point of the distributed stability of the polymer particle to generate, and the operability at the time of manufacture of a polymer particle.

[0069] As a manufacturing method of the silicone denaturation absorptivity polymer particle of [manufacturing method of silicone denaturation absorptivity polymer particle] this invention, the manufacturing method 1 shown below or 2 is mentioned.

[0070] How to perform the polymerization of a hydrophilic monomer under the silicone existence which has the functional group of 1.1 or more sorts of manufacturing methods.

[0071] By this approach, the silicone which has one or more sorts of functional groups is added before the polymerization of a hydrophilic monomer, and/or during a polymerization at the system of reaction.

[0072] When using the polymer of a hydrophilic vinyl monomer for an absorptivity polymer, although what kind of approach may be adopted, as a polymerization method of a hydrophilic vinyl monomer, the approach of carrying out the polymerization of the water solution (1 – 70 % of the weight of concentration [Preferably]) of a hydrophilic vinyl monomer can adopt various kinds of approaches, such as an aqueous polymerization method, an opposite phase suspension-polymerization method, and a pearl polymerization method, preferably. Especially, the aqueous polymerization method from the workability at the time of a polymerization and the point of the absorptivity ability of the absorptivity polymer obtained or an opposite phase suspension-polymerization method is desirable, and the point that the absorptivity ability of an absorptivity polymer is high to especially an opposite phase suspension-polymerization method is desirable. As for the polymerization temperature of a hydrophilic vinyl monomer, it is desirable that it is 20–120 degrees C, and, as for polymerization time amount, it is desirable that it is 20 – 180 minutes.

[0073] An initiator is used in the amount of known [azo compound /a water-soluble radical polymerization initiator, for example, a peroxide, hydro peroxide, or]. These polymerization initiators are possible also for mixing and using two or more sorts, and further, chromium ion, a sulfite, a hydroxylamine, a hydrazine, etc. are added and they can also be used as a redox system polymerization initiator. Azo system initiators, such as peroxide system initiators, such as an oil solubility radical polymerization initiator, for example, benzoyl peroxide, and lauroyl peroxide, and azobis (isobutyronitrile), can also be used if needed. the amount of the water-soluble polymerization initiator used has 0.03 – 5 desirable % of the weight to a hydrophilic vinyl monomer — 0.1 – 2 % of the weight is still more desirable.

[0074] A dispersant is used in order to carry out distributed stabilization of the hydrophilic vinyl monomer into an oil phase (solvent). The silicone compound which has one or more sorts of above-mentioned functional groups may be used as a dispersant, and you may use together with other dispersants. When using as a dispersant, the silicone which has the amino group, ammonium, a hydroxy group, and one or more sorts of functional groups chosen from the group which consists of a carboxy group is desirable.

[0075] As other dispersants, the surfactant of anionic [general], cationicity, the Nonion nature, and both sexes, nature, a semisynthesis, a synthetic polymer, etc. are mentioned. For example, polyoxyethylene dodecylether sulfate sodium, anionic surfactant [such as dodecylether sulfate sodium,]; — surfactant [of cation nature such as trimethyl stearyl ammonium chloride and carboxymethyl dimethyl cetyl ammonium, and both sexes]; — cane-sugar monostearate — Sorbitan ester, such as sucrose fatty acid ester, such as a cane-sugar JIRAU rate, and sorbitan monostearate, The Nonion nature surface active agents, such as a polyoxyalkylene addition product of-sorbitan ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate; Starch and its derivative, Nature and semisynthesis polymers, such as cellulose, such as cellulose ester, such as cellulose ether, such as ethyl cellulose, and cellulose acetate; Polyvinyl alcohol and its derivative, Synthetic polymers, such as the 4th class salt of mallein-ized polybutadiene and styrene-dimethylaminoethyl methacrylate, are mentioned. 0.5 – 30 weight section is desirable to all the vinyl monomer 100 weight sections that constitute an absorptivity polymer particle, 1 – 10 weight section of a dispersant is still more desirable, and especially its thing for which 1–7 weight section existence is recognized is desirable.

[0076] The solvents used for an opposite phase suspension-polymerization method are a hydrocarbon system solvent, silicone system solvents, or those mixture preferably. As a hydrocarbon system solvent, aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, a dodecane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, an isooctane, and hydrogenation triisobutylene, benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, etc. is illustrated, and octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, hexa methyl disiloxane, octamethyl trisiloxane, etc. are illustrated as a silicone system solvent. A hexane and especially a cyclohexane are desirable in these.

[0077] The manufacturing method of the silicone denaturation absorptivity polymer particle which faces carrying out the polymerization of the hydrophilic vinyl monomer by the opposite phase suspension-polymerization method of a water-in-oil type, adds that it is simultaneous or independently the silicone which has one or more sorts of functional groups before a polymerization or during a polymerization with a cross linking agent, is made to exist in the system of reaction, and is obtained is desirable. A cross linking agent is added later, it may heat at 40–150 degrees C preferably, and surface bridge formation may be carried out. During a polymerization, even if a reaction is completed intrinsically, distilling off etc. means cooling before for the water or the solvent in the system of reaction to the clearance forward. It is the process which is an opposite phase suspension-polymerization method under existence of the silicone which has one or more sorts of functional groups, and carries out the polymerization of the cross linking agent to a hydrophilic vinyl monomer and a list preferably.

[0078] The silicone which has one or more sorts of functional groups is canal-like, is using the opposite phase suspension-polymerization method of a water-in-oil type, and in an oil phase, solubilization or homogeneity

· distributes and it exists mostly by the front-face top rather than the inside of an absorptivity polymer particle. [0079] It can add to direct or an organic solvent, a surfactant, etc. at the solution which solubilized or distributed [emulsification] by carrying out the silicone which has one or more sorts of functional groups. A cross linking agent may be made to exist with a vinyl monomer beforehand, and may be added in the middle of a polymerization.

[0080] Peroxides, such as a benzoyl peroxide, potassium persulfate, and persulfuric acid NATOIUMU, may be used for an initiator, and self-bridge formation may be carried out.

[0081] Among the system of reaction, in order that the abundance of the silicone which has one or more sorts of functional groups may make sufficient amount for the front face of a silicone particle exist, 0.5 – 30 weight section is desirable to the whole hydrophilic vinyl monomer amount 100 weight section, its 1 – 10 weight section is still more desirable, and especially its thing for which 1–7 weight section existence is recognized is desirable.

[0082] The abundance in the system of reaction of a cross linking agent is as above-mentioned.

[0083] The approach to which absorptivity polymer particles obtained beforehand, such as an absorptivity polymer particle after a manufacturing method 2. polymerization or a natural polymer, and the silicone which has one or more sorts of functional groups are made to react.

[0084] the case where a hydrophilic vinyl monomer is used as a monomer of an absorptivity polymer — after the polymerization of a hydrophilic vinyl monomer, and its polymer particle — or the silicone which has the absorptivity polymer particle [a polymer] (for example, when using a natural polymer) prepared beforehand and the one or more above-mentioned sorts of functional groups is made to both exist, a cross linking agent and/or a radical polymerization initiator add if needed further, and the manufacturing method of the silicone denaturation absorptivity polymer particle heated and obtained is desirable under water existence The functional group of an absorptivity polymer particle dissociates and becomes easy to react with the functional group of silicone in water existing. the abundance in the system of reaction of water — the absorptivity polymer (particle) 100 weight section — receiving — desirable — the 1 – 200 weight section — it is the 10 – 100 weight section still more preferably. Water is dehydrated by distilling off etc. after a reaction.

[0085] When using the silicone compound which has the partial saturation radical of radical polymerization nature, it is desirable to make both the above-mentioned oil solubility radical polymerization initiators exist.

[0086] The silicone which has one or more sorts of functional groups is direct or an organic solvent, a surfactant, or a dispersant, can be used as the solution which solubilized or distributed [emulsification], and can be added by the shape of fuel spray depending on the case. Ethyl cellulose, a sugar ester, or sorbitan ester can be mentioned as a dispersant. Heating for performing surface treatment smoothly has the desirable range of 40–150 degrees C.

[0087] Although any are sufficient as the grinding front stirrup of the polymer of an absorptivity polymer after grinding, it mixes at the time of mixing of the silicone which has one or more sorts of functional groups, and it makes the silicone which takes after grinding an absorptivity polymer for an absorptivity polymer particle, and adjusts moisture content to the suitable range by desiccation etc. if needed, for example, has an absorptivity polymer particle and one or more sorts of functional groups in a kneader exist more preferably.

[0088] In a manufacturing method 2, 0.5 – 30 weight section is desirable to the absorptivity polymer (particle) 100 weight section, the abundance of the silicone which has one or more sorts of functional groups has still more desirable 1 – 10 weight section, and especially its thing for which 1–7 weight section existence is recognized is desirable. the case where a cross linking agent uses it — the absorptivity polymer (particle) 100 weight section — receiving — desirable — 0.01 – 10 weight section — further — desirable — 0.01 – 5 weight section — 0.01–3 weight section existence is recognized especially preferably.

[0089] Although especially a limit does not have an organic solvent for solubilizing or emulsification distributing the silicone in manufacturing methods 1 and 2, what is in safety and a list from workability etc. in the range of 30–200 degrees C of boiling points is desirable. A methanol, ethanol, isopropanol, chloroform, toluene, etc. can be mentioned as a polar solvent. As a nonpolar solvent, aliphatic hydrocarbon and an alicycle group hydrocarbon are desirable, for example, can mention normal hexane, a cyclohexane, a ligroin, etc.

[0090] the case where in the case of a manufacturing method 1 the functional group of silicone has the amino group, ammonium, a hydroxy group, and a desirable carboxy group, and it is a manufacturing method 2 — the amino group, ammonium, a hydroxy group, a carboxy group, an epoxy group, a hydrolysis nature alkoxy group, and unsaturated ** of radical polymerization nature — all can be used.

[0091] The reaction of the silicone which has the absorptivity polymer particle and one or more sorts of functional groups in manufacturing methods 1 and 2 has the desirable reaction which it differs and is stated below according to the class of functional group, respectively.

[0092] When a cross linking agent is used, it is desirable that it is also the ligation reaction which made the

cross linking agent the connection radical.

[0093] For example, a carboxy group, a sulfonic group, the amino group, a hydroxy group, ammonium, etc. are mentioned as a functional group of an absorptivity polymer particle.

[0094] When the silicone which has one or more sorts of functional groups is an amino denaturation silicone compound, as for an absorptivity polymer particle, it is desirable that it is an anionic polymer, and its polymer of alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer and/or its salt is still more desirable. A polymer particle can have the silicone which has one or more sorts of functional groups by the chemical bond of the amino group of the silicone to which this has one or more sorts of functional groups, and/or an ammonium and the carboxy group of an absorptivity polymer particle. Moreover, as a cross linking agent, when poly glycidyl ether is used, it can have the silicone which has one or more sorts of functional groups by making a cross linking agent into a connection radical by the reaction with the epoxy group of poly glycidyl ether, the amino group, and/or ammonium.

[0095] When the silicone which has one or more sorts of functional groups is a carboxy denaturation silicone compound, an absorptivity polymer particle has the desirable polymer of polymer [of amino-group content partial saturation monomers or the fourth class ghosts of those] or alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer, and/or its salt. An absorptivity polymer particle can have directly the silicone to which an absorptivity polymer particle has one or more sorts of functional groups by a share or ionic bond in the case of the polymer of amino-group content partial saturation monomers or the fourth class ghosts of those. Moreover, in the case of the polymer of alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer and/or its salt, an absorptivity polymer particle can have the silicone which has one or more sorts of functional groups by making a cross linking agent into a connection radical by ionic bond by using polyvalent metallic salt as a cross linking agent.

[0096] When the silicone which has one or more sorts of functional groups is the silicone compound which has the functional group chosen from a hydroxy group and an epoxy group, a polymer particle can have the silicone which has one or more sorts of functional groups by the chemical bond by making it react with the polymer of alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid monomer and/or its salt.

[0097] The silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention manufactured according to the above raw materials and a manufacturing method is blended suitably [in the charge of makeup] as follows, and gives the property to the charge of makeup.

[0098] Although the content in the charge of makeup of the silicone denaturation absorptivity polymer particle of [charge of makeup] this invention can be suitably chosen according to the object of the charge of makeup and is not limited especially, its 1 - 30 % of the weight is especially desirable one to 50% of the weight. If loadings are 1 % of the weight or more, sufficient feel improvement effect will be acquired.

[0099] As long as a silicone denaturation absorptivity polymer particle is the gestalt which does not contact direct water, the charge of makeup of this invention may not be limited especially, but any of the charge of emulsification makeup of a water-in-oil type or an oil-in-water type, the charge of oily makeup, the charge of spray makeup, and the charge of stick-like makeup are sufficient as it. Moreover, especially the class of charge of makeup of this invention is not limited, either, for example, charges of hair makeup, such as charge; rinses of skin makeup, such as a pack, foundation, a lip stick, a lotion, cold cream, a hand cream, a skin cleaning agent, the charge of flexible-ized makeup, the charge of nutrition makeup, the charge of convergence makeup, whitening cosmetics, a charge of the Siwa improvement makeup a charge of aging prevention makeup, charge for washing of makeup an antiperspirant, and a deodorant agent, a treatment, a hairdressing agent, a hair tonic a style agent, and a hair feel improver be mentioned.

[0100] In these, it is also desirable for it to be used preferably and to be used with other sweating inhibitors as an antiperspirant and a deodorant agent. As a sweating inhibitor, zinc salt, such as aluminum zirconium complexes, such as aluminum salts, such as allantoin KURORU hydroxy aluminum, an aluminum chloride, KURORU hydroxy aluminum, allantoin dihydroxy aluminum, an aluminum sulfate, a potassium alum, and an aluminum hydroxide, an aluminum zirconium TETORAKUROROHIDOROKISHI glycine, and aluminum zirconium PENTA chlorohydrate, a zinc oxide, and p-phenolsulfonic acid zinc, a salicylic acid; a tannic acid, etc. are mentioned. Especially, allantoin KURORU hydroxy aluminum, an aluminum chloride, KURORU hydroxy aluminum, and especially an aluminum hydroxide are desirable. As for the loadings of a sweating inhibitor, it is desirable to consider as 0.01 - 15 % of the weight into an antiperspirant, and it is desirable especially to consider as 0.1 - 5 % of the weight.

[0101] Moreover, when the charge of makeup of this invention contains silicon oil further, more, a feeling of stickiness is reduced and the charge of makeup which gives the clean feeling of an activity is obtained. Especially as this silicon oil, although not limited, the following [viscosity (25 degrees C) 50mm²/s] can use it suitably. This is because oiliness arises in feel as a result of having used it so much and it is not desirable on a

feeling of an activity as it becomes hyperviscosity. As an example, if needed [, such as silicone of the shape of a chain, such as dimethylpolysiloxane of a low degree of polymerization, and a methylphenyl polysiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, and decamethyl cyclopentasiloxane,], these one sort or two sorts or more can be chosen suitably, and can be used. As for especially silicon oil, it is desirable to blend 0.1 to 1% of the weight 0.01 to 5% of the weight into the charge of makeup of this invention.

[O102] Furthermore, since that the charge of makeup of this invention contains alcohol gives the clean feel, it is desirable. As such alcohol, monovalence or polyhydric alcohol of carbon numbers 1-6 of ethanol, a glycerol, 1, 3-butylene glycol, propylene glycol, and a sorbitol etc. is mentioned. Especially, monohydric alcohol, especially ethanol are desirable. As for the loadings of alcohols, it is desirable to consider as 5 - 30 % of the weight into the charge of makeup of this invention, and especially its thing made into twice [2 - 50 weight] a silicone denaturation absorptivity polymer particle is desirable.

[O103] The component of others which are generally further used as a charge component of makeup can be suitably blended with the charge of makeup of this invention in the range which does not spoil the effectiveness of this invention according to the gestalt of the above-mentioned charge of makeup, a class, etc.

[O104] As this charge component of makeup, for example A mica, talc, a sericite, a kaolin, Extenders, such as nylon powder, poly methyl silsesquioxane, and a barium sulfate; Titanium oxide, These fine particles Inorganic pigments, such as a zinc white and an iron oxide; Siliconization, metal soap processing, Fine particles which carried out surface hydrophobing processing, such as N-acyl glutamic-acid processing; The shape of a solid-state, liquefied paraffin, Solid paraffin, a micro crystallin wax, vaseline, a ceresin, Hydrocarbons, such as an ozokerite and montan wax; An olive, the ozokerite, carnauba wax, Vegetable fat and oil, such as lanolin and a spermaceti, animal fat and oil, or a low; Stearin acid, A palmitic acid, oleic acid, glycerol monostearin acid ester, Glycerol distearic acid ester, glycerol mono-oleate, Isopropyl myristic-acid ester, isopropyl stearic acid ester, Fatty acids or its ester, such as butyl stearic acid ester; Cetyl alcohol, Higher alcohol, such as stearyl alcohol, palmityl alcohol, and hexyl dodecyl alcohol; A cation-ized cellulose, Adsorption or the thickener of a carboxy betaine polymer, cation-ized silicone, etc.; A glycol, The polyhydric alcohol which has a moisturization operation of a sorbitol etc.; A whitening agent, a painkilling antiphlogistic, Drug effect component; water; surfactant; W/O or O/W mold emulsifiers, such as an antipruritic agent, a sterilization disinfectant, an astringent, an emollient, and a hormone drug; Polyether denaturation silicone, The emulsifier for silicon oil, such as polyether alkyl denaturation silicone and glyceryl ether denaturation silicone; Methyl cellulose, Thickeners, such as ethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid, tragacanth, an agar, and gelatin; in addition to this, emulsion stabilizer, a chelating agent, an ultraviolet-rays defense agent, pH regulator, antiseptics, coloring matter, perfume, etc. are mentioned.

[O105] The charge of makeup of this invention is manufactured according to a conventional method, respectively.

[O106]

[Example] The polymer particle compounded in the <particle-size measuring method> example was added to the cyclohexane, these particle dispersion liquid were prepared by ultrasonication this, the median size at the time of relative index of refraction measuring particle size on condition that 1.10 (letting the refractive index of a polymer particle be the refractive index 1.43 of 1.57 and a cyclohexane) was made into mean particle diameter with Horiba Laser Diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device (part number: LS230), and the value which *(ed) the standard deviation value with mean particle diameter was made into particle size distribution.

[O107] 1000ml of water was added to 5g of <measurement-of-water-absorption method> each sample, centrifugal separation for [2,000] G or 30 minutes was performed after suspension stirring (100rpm, 25 degrees C) for 30 minutes, Shigekazu Ushiro who threw away supernatant liquid calmly was measured, and the coefficient of water absorption was calculated from the difference with initial sample weight.

[O108] A 150mg silicone denaturation polymer particle (5-% of the weight water solution) is applied to <deodorization ability appraisal method> (1) 7cmx6mm smell paper (perfume test paper, capital letter western paper company make) (about 1cm 2).

(2) Carry out 50mg impregnation of the offensive odor solution [a model smell (0.005% water solution of isovaleric acids)] to the same smell paper continuously.

(2) It smells, stand paper, carry out ** with Saran Wrap (trademark), and carry out [smell / which attached the offensive odor + deodorization basis in 3L beaker / it was / smell / full of the beaker] organic-functions assessment after neglect for 20 minutes (20 degrees C). The beaker which gave only the offensive odor as a reference and which smelled and stood paper is also prepared.

- 臭い評価: ◎: 無臭～臭いを特定できない
 ○: やや臭う
 △: 明らかに臭う
 ×: 強く臭う。

[0109] 0.2g of <feeling appraisal method of activity (at time of desiccation)> each sample was applied to homogeneity at the forearm section, organic-functions assessment of powdered mileage and the dry feel was carried out, and it scored in accordance with the following criteria.

5 [..... Mileage is bad and is ZARA **** or solid **** 1. / Mileage is dramatically bad and they are quite ZARA **** or solid ****.] It is not sticky at all and is mileage and 4 which carries out dry one dramatically very well..... It is mileage and 3 which carries out dry one well..... There is stickiness a little and it is 2 with a little bad mileage.

[0110] 0.2g of <feeling appraisal method of activity (at time of sweating)> each sample was applied to homogeneity at the forearm section, it went into the chamber of 40-degree-C75%RH, organic-functions assessment of the degree of Ushiro's stickiness and the dry feel was carried out for 30 minutes, and it scored in accordance with the following criteria.

5 [..... Mileage is bad and is the Nur **** or solid **** 1. / Mileage is dramatically bad and they are quite the Nur **** or solid ****.] It is not sticky at all and is mileage and 4 which carries out dry one dramatically very well..... It is good and is mileage and 3 which carries out dry one..... There is stickiness a little and it is 2 with a little bad mileage.

[0111] 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids and 135g of ion exchange water are taken to the beaker of 3L. (Example 1) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water, and the ethylene glycol diglycidyl ether (a trade name —) which is a cross linking agent DENAKORU EX810 and Nagase Chemicals 15.0g (5.0-% of the weight pair methacrylic acid) were added, and it dissolved in homogeneity. The obtained solution was added among the beaker of 3L in the solution obtained by cyclohexane 1500ml by dissolving amino denaturation silicone A(Toshiba Silicone XF 42-703 and viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s and amine equivalent:1500 g/mol)15g, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, cyclohexane 900ml was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 350rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water-in-oil type distribution drop was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, and filtration separated the polymer particle after cooling. The white desiccation polymer of the shape of 376g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 2.2 micrometers. The SEM (scanning electron microscope) photograph of the silicone denaturation polymer particle of the dryness obtained in the example 1 is shown in drawing 1 and 2.

[0112] (Examples 2-5) According to the approach of an example 1, each polymer particle was obtained using the monomer of a table 1, the dispersant, and the cross linking agent.

[0113] (Example 6) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, having taken 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids, and 135g of ion exchange water to the beaker of 3L, and cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water was added, and it dissolved in homogeneity. The obtained solution was added among the beaker of 3L in the solution obtained by cyclohexane 1500ml by dissolving amino denaturation silicone A(viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s and amine equivalent:1500 g/mol)15g, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, cyclohexane 900ml was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 350rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water-in-oil type distribution drop was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. The solution which dissolved after that ethylene-glycol-diglycidyl-ether (trade name, DENAKORU EX810, Made in formation [Nagase]) 3.0g (1.0-% of

(the weight pair methacrylic acid) which is a cross linking agent about dehydration tubing in installation and the place which carried out temperature up and performed 300ml dehydration in 20g ion exchange water was dropped in 5 minutes. After 1-hour aging, the 1300ml cyclohexane was evaporation-distilled off, and was cooled radiationally and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 380g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 2.9 micrometers.

[O114] 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids and 135g of ion exchange water are taken to the beaker of 3L. (Example 7) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water, and the ethylene glycol diglycidyl ether (a trade name —) which is a cross linking agent DENAKORU EX810 and Nagase Chemicals 9.0g (3.0-% of the weight pair methacrylic acid) were added, and it dissolved in homogeneity. The obtained solution was added among the beaker of 3L in the solution obtained by cyclohexane 1500ml by dissolving amino denaturation silicone A (viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s and amine equivalent:1500 g/mol)15g, and the water-in-oil type distribution drop was made using the homomixer so that the particle size of a monomer drop might be set to about 50 micrometers. Next, cyclohexane 900ml was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 350rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water-in-oil type distribution drop was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, the 1300 moreml cyclohexane was cooled radiationally after evaporation distilling off, and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 357g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 50 micrometers.

[O115] (Example 8) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, having taken 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids, and 135g of ion exchange water to the beaker of 3L, and cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water was added, and it dissolved in homogeneity. Next, cyclohexane 1500ml and amino denaturation silicone C (KF-861 and viscosity [of 3500mm] (25 degrees C) 2/s made from Shin-etsu silicone and amine equivalent:2000 g/mol)15g were put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 450rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water solution was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. The solution which dissolved after that ethylene-glycol-diglycidyl-ether (trade name, DENAKORU EX810, Made in formation [Nagase]) 3.0g (1.0-% of the weight pair methacrylic acid) which is a cross linking agent about dehydration tubing in installation and the place which carried out temperature up and performed 300ml dehydration in 20g ion exchange water was dropped in 5 minutes. Carried out temperature up, it cooled radiationally by performing 340ml dehydration, and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 364g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 230 micrometers.

[O116] 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids and 135g of ion exchange water are taken to the beaker of 3L. (Example 1 of a comparison) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water, and the ethylene glycol diglycidyl ether (a trade name —) which is a cross linking agent DENAKORU EX810 and Nagase Chemicals 15.0g (5.0-% of the weight pair methacrylic acid) were added, and it dissolved in homogeneity. Sugar ester (trade name, same weight mixture [of the Ryoto sugar esters S570 and S770], product made from Mitsubishi Food) 15g (5.0-% of the weight pair methacrylic acid) which is a distributed stabilizer about the obtained solution at inside of beaker of 3L and cyclohexane 1500ml was added in the solution obtained by dissolving, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, cyclohexane 900ml was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 350rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water-in-oil type distribution drop was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand,

and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, the 1300 moreml cyclohexane was cooled radiationally after evaporation distilling off, and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 376g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained desiccation polymer particle was 2.2 micrometers.

[0117] (Example 9) Cyclohexane 2000ml and amino denaturation silicone D (KF-864 and viscosity [of 1700mm] (25 degrees C) 2/3 made from Shin-etsu silicone and amine equivalent : 3800g/(mol)) 15g (4-% of the weight pair water absorption polymer) were put in for 372g of absorptivity polymer particles obtained in the example 1 of a comparison, the inside of a system was heated at 75 degrees C, and it stirred by 350rpm for 30 minutes. Subsequently, after dropping 150g of ion exchange water and stirring at 75 more degrees C for 30 minutes, the solution which dissolved ethylene-glycol-diglycidyl-ether (trade name, DENAKORU EX810, Made in formation [Nagase]) 3.0g (0.8-% of the weight pair water absorption polymer) which is a cross linking agent in 20g ion exchange water was dropped in 5 minutes. At reflux temperature, attached, carried out temperature up of the Ushiro dehydration tubing which performed aging for further 4 hours, it cooled radiationally by performing 100ml dehydration, and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 375g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 2.4 micrometers.

[0118] (Example 10) 180g (90% of active components) of the fourth class ghost water solutions of a diethyl sulfate of dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide 120g, polyethylene-glycol-dimethacrylate (trade name, NK-14G, product made from New Nakamura Chemistry) 14g, 5g of methacrylic acids, 415g of ion exchange water, and 1.2g of potassium persulfate were taken to the beaker of 3L, and it dissolved in homogeneity. The obtained solution was added among the beaker of 3L in the solution obtained by cyclohexane 1500ml by dissolving amino denaturation silicone A (Toshiba Silicone XF 42-703 and viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s and amine equivalent: 1500 g/(mol)) 15g, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, the water-in-oil type distribution drop was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, after stirring and carrying out a nitrogen purge by 350rpm, temperature up of the inside of a system was carried out to 75 degrees C, and the polymerization was performed for 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, and filtration separated the polymer particle after cooling. The white desiccation polymer of the shape of 280g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 2.5 micrometers.

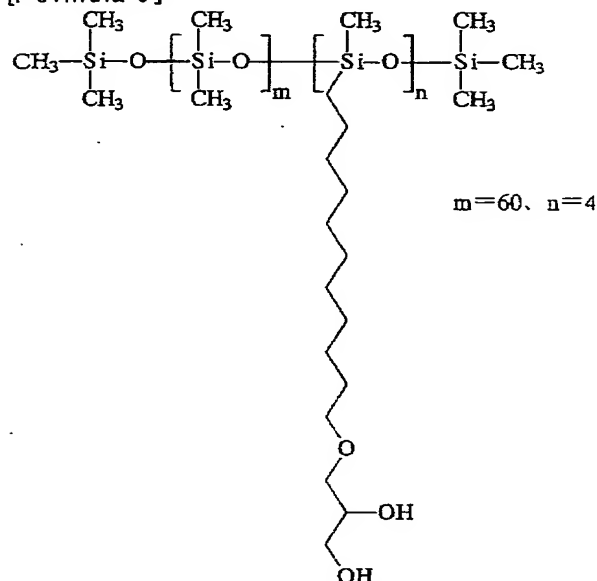
[0119] (Example 11) N,N-dimethylacrylamide 300g, polyethylene-glycol-dimethacrylate (trade name, NK-14G, product made from New Nakamura Chemistry) 4.5g, 5g of methacrylic acids, 400g of ion exchange water, and 1.2g of potassium persulfate were taken to the beaker of 3L, and it dissolved in homogeneity. The obtained solution was added among the beaker of 3L in the solution obtained by cyclohexane 1500ml by dissolving amino denaturation silicone A (Toshiba Silicone XF 42-703 and viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s and amine equivalent: 1500 g/(mol)) 15g, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, the water-in-oil type distribution drop was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, after stirring and carrying out a nitrogen purge by 350rpm, temperature up of the inside of a system was carried out to 75 degrees C, and the polymerization was performed for 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, and filtration separated the polymer particle after cooling. The white desiccation polymer of the shape of 290g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 2.3 micrometers.

[0120] 300g (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make) of methacrylic acids and 135g of ion exchange water are taken to the beaker of 3L. (Example 12) After dropping 348g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, cooling, the solution which dissolved 1.2g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 24.3g ion exchange water, and the ethylene glycol diglycidyl ether (a trade name —) which is a cross linking agent DENAKORU EX810 and Nagase Chemicals 15.0g (5.0-% of the weight pair methacrylic acid) were added, and it dissolved in homogeneity. Hydroxy denaturation silicone 15g which compounded the obtained solution among the beaker of 3L based on the example 7 of JP,5-112424,A manufacture to cyclohexane 1500ml and which is expressed with the following structure expression was added in the solution obtained by dissolving, strong stirring during 5 minutes was

performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, cyclohexane 900ml was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 350rpm, the methacrylic-acid partial neutralization water-in-oil type distribution drop was dropped into the solution which heated and carried out the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, and filtration separated the polymer particle after cooling. The white desiccation polymer of the shape of 355g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 1.8 micrometers.

[0121]

[Formula 9]



[0122] (Example 13) 180g (90% of active components) of the fourth class ghost water solutions of a diethyl sulfate of dimethylaminoethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide 120g, polyethylene-glycol-dimethacrylate (trade name, NK-14G, product made from New Nakamura Chemistry) 14g, 415g of ion exchange water, and 1.2g of potassium persulfate were taken to the beaker of 3L, and it dissolved in homogeneity. Carboxy denaturation silicone (93% of rates of denaturation by condensate [of aminoethyl aminopropyl denaturation silicone (product made from Shin-etsu Chemistry KF-869) and a succinic anhydride] and succinic anhydride) 15g which compounded the obtained solution among the beaker of 3L based on the JP,2002-114849,A example 1 publication to cyclohexane 1500ml was added in the solution obtained by dissolving, strong stirring during 5 minutes was performed by rotational frequency 10000rpm using the homomixer, and the detailed water-in-oil type distribution drop was made. Next, the water-in-oil type distribution drop was put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, after stirring and carrying out a nitrogen purge by 350rpm, temperature up of the inside of a system was carried out to 75 degrees C, and the polymerization was performed for 4 hours. After that, it attached, temperature up of the dehydration tubing was carried out, 340ml dehydration was performed, and filtration separated the polymer particle after cooling. The white desiccation polymer of the shape of 285g impalpable powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained polymer particle was 3.0 micrometers.

[0123] 255g of 80% of the weight of industrial use acrylic acids and 135g of ion exchange water are taken to the beaker of 2L. (Example 2 of a comparison) After dropping 284g of 30% of the weight of caustic-alkali-of-sodium water solutions and performing 75% of neutralization under stirring, cooling, the solution which dissolved 0.8g (0.4% weight pair methacrylic acid) of potassium persulfate in 20g ion exchange water, and the ethylene glycol diglycidyl ether (a trade name —) which is a cross linking agent DENAKORU EX810 and Nagase Chemicals 0.1g (0.05-% of the weight pair acrylic acid) were added, and it dissolved in homogeneity. Next, cyclohexane 1000ml and ethyl cellulose (trade name N-100, Hercules make) 10.2g (5-% of the weight pair acrylic acid) were put into the reaction vessel made from stainless steel of 5L which attached the reflux condenser, it stirred by 450rpm, the acrylic-acid partial neutralization water solution was dropped into the solution which heated and carried out

the nitrogen purge of the inside of a system to 75 degrees C beforehand, and the polymerization was made to start simultaneously. After the whole quantity was dropped in 1.5 hours, aging was performed at reflux temperature for further 4 hours. After that, attached, carried out temperature up of the dehydration tubing, it cooled radiationally by performing 250ml dehydration, and composition was completed. The white desiccation polymer of the shape of 250g powder was obtained by performing evaporation to dryness under reduced pressure. The mean particle diameter of the obtained desiccation polymer particle was 250 micrometers.

[0124] (Example 3 of a comparison) To white desiccation polymer 100g obtained in the example 1 of a comparison, dimethylpolysiloxane (50mm²/s and TSF-451-50A and GE Toshiba Silicones Co., Ltd.) 0.1g was added, and it mixed enough to it.

[0125] (Example 4 of a comparison) To white desiccation polymer 100g obtained in the example 1 of a comparison, polyethylene oxide denaturation silicone oil (KF351A and Shin-etsu Silicone) 0.1g was added, and it mixed enough to it.

[0126] 30g of polymer particles of an example 1, the example 3 of a comparison, and the example 4 of a comparison — chloroform 300ml (50 degrees C, 30rpm, 2 hours) — it stirred and washing which carries out centrifugal separation was repeated 3 times in inside. As for the polymer particle of an example 1, the silicon atom was detected also before and after washing as a result of the elemental analysis of IPC. By the polymer particle of the examples 3 and 4 of a comparison, it was undetectable. Next, as for the front face of the polymer particle of an example 1, analysis of ESCA (X-ray photoelectron spectroscopy) showed that a silicone atom existed near the front face.

[0127] Moreover, in the example 6 (amino denaturation silicone charge: 5.0-% of the weight pair methacrylic acid), the polymerization was performed and 400ml chloroform performed the Soxhlet extraction (70 degrees C, 4 hours) to 10g of polymer particles which carried out reduced pressure drying and which were not filtered, but were obtained after cooling. When the amino denaturation silicone contained in an extract was calculated from the quantum result by ¹H-NMR, the amount of amino denaturation silicone fixed on the polymer particle, without being extracted was a 3.0-% of the weight pair methacrylic acid.

[0128] The result of having evaluated the coefficient of water absorption of the polymer particle of the above-mentioned examples 1-13 and the examples 1 and 2 of a comparison, deodorization ability, and a feeling of an activity (at the time [At the time of desiccation] of sweating) is shown in a table 1 and a table 2. The silicone denaturation absorptivity polymer particle (salt) by which the polymerization was carried out from the methacrylic-acid monomer is understood that the deodorization effectiveness by neutralization of the short chain carboxylic acid which caused the offensive odor is high from a table 1 and a table 2.

[0129]

[A table 1]

| | | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例 | |
|----|-----------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | 1 | 2 |
| | | | | | | | | | | 重合時 | 重合後 (後処理) | | |
| 原料 | モノマー | 種類 | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | アクリル酸K | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | — | メタクリル酸 Na | アクリル酸Na |
| | | 中和度 | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | — | 75% | 75% |
| | 分散剤 | 種類 | 7メノ変性 シリコンA | 7メノ変性 シリコンB | 7メノ変性 シリコンA | 7メノ変性 シリコンC | 7メノ変性 シリコンA | 7メノ変性 シリコンA | 7メノ変性 シリコンC | 7メノ変性 シリコンC | — | 7メノ変性 シリコンC | エチル セルローズ |
| | | 添加量 | 5重量% | 2重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | — | 5重量% | 5重量% |
| | 表面 処理剤 | 種類 | — | — | — | — | — | — | — | — | 7メノ変性 シリコンD | — | — |
| | | 添加量 | — | — | — | — | — | — | — | — | 4重量% | — | — |
| | 架橋剤 | 種類 | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | PGDGE (EX612) | EGDGE (EX810) | PEGDMA (NK-9G) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) |
| | | 添加量 | 5重量% | 1重量% | 1重量% | 5重量% | 3重量% | 1重量% | 3重量% | 1重量% | 5重量% | 0.8重量% | 0.05重量% |
| | ポリマー | 収率 | 97% | 95% | 95% | 97% | 97% | 98% | 92% | 94% | 97% | 93% | 92% |
| | | 平均粒径 | 2.2μm | 2.3μm | 2.1μm | 2.7μm | 2.2μm | 2.9μm | 50μm | 230μm | 2.4μm | 2.2μm | 250μm |
| 評価 | | 粒度分布 | 0.45 | 0.47 | 0.43 | 0.53 | 0.45 | 0.5 | 0.45 | 0.57 | 0.57 | 0.58 | 0.61 |
| | | 吸水量 | 15g/g | 75g/g | 95g/g | 20g/g | 110g/g | 57g/g | 55g/g | 350g/g | 13g/g | 12g/g | 350g/g |
| | 消臭能 | | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |
| | 使用感 | 乾燥時 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |
| | | 膨潤時 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | △ | × |

[0130]

[A table 2]

| | | | 実 施 例 | | | |
|------|------|-----|---|----------------------------|-------------------|---|
| | | | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 原料 | モノマー | 種類 | ジメチルアミノエチルメタクリレート のジエチル誘導四級化物、 N,N-ジメチルアクリルアミド、 メタクリル酸 | N,N-ジメチルアクリルアミド、 メタクリル酸 | メタクリル酸 | ジメチルアミノエチルメタクリレート のジエチル誘導四級化物、 N,N-ジメチルアクリルアミド、 メタクリル酸 |
| | | 中和度 | | | 75% | |
| | 分散剤 | 種類 | アミノ変性シリコーンA | アミノ変性シリコーンA | ヒドロキシ変性シリコーン | カルボキシ変性シリコーン |
| | | 添加量 | 5.3重量% | 4.9重量% | 5.0重量% | 5.3重量% |
| | 架橋剤 | 種類 | PEGDMA(NK-14G) | PEGDMA(NK-14G) | EGDGE(デナコールX810) | PEGDMA(NK-14G) |
| | | 添加量 | 5重量% | 1.5重量% | 5.0重量% | 5.0重量% |
| ポリマー | 収率 | | 93% | 94% | 92% | 93% |
| | 平均粒径 | | 2.5 μm | 2.3 μm | 1.8 μm | 3.0 μm |
| | 粒度分布 | | 0.48 | 0.52 | 0.59 | 0.62 |
| | 吸水量 | | 18g/g | 18g/g | 11g/g | 18g/g |
| 評価 | 消臭性 | | — | — | ○ | — |
| | 使用感 | 乾燥時 | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| | | 膨潤時 | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0131] (Note)

* Addition : all are a pair monomer weight ratio (reaction time) and a pair absorptivity polymer particle weight ratio (at the time of after treatment after a polymerization).

* EGDGE : it is ethylene glycol diglycidyl ether and EX810 is DENAKORU EX810 (Made in formation [Nagase]).

* PGPGE : it is PORIGU resale poly glycidyl ether, and EX512 is DENAKORU EX512 (Made in formation [Nagase]).

* PEGDMA : it is polyethylene glycol dimethacrylate and NK-9G and NK-14G are the polyethylene-glycol degree of polymerization $n=9$ and polyethylene glycol dimethacrylate (product made from New Nakamura Chemistry) of $n=14$, respectively.

Amino denaturation silicone A : * XF 42-703 by GE Toshiba Silicones Co., Ltd., viscosity (25 degrees C) 1000mm²/s, Amine equivalent 1500 g/mol* amino denaturation silicone B : KF[by the Shin-etsu silicone company]-867 and viscosity [of 1300mm] (25 degrees C) 2/s, Amine equivalent 1700 g/mol* amino denaturation silicone C : KF[by the Shin-etsu silicone company]-861 and viscosity [of 3500mm] (25 degrees C) 2/s, Amine equivalent 2000 g/mol* amino denaturation silicone D : KF[by the Shin-etsu silicone company]-864 and viscosity [of 1700mm] (25 degrees C) 2/s, and amine equivalent 3800 g/mol.

[0132] Examples 1 and 2 of a formula Examples 1 and 2 (hidroscheisis stick) of a comparison formula The components a-f of a table 3 were mixed to homogeneity under heating, subsequently to a container it was filled up with it, and the hidroscheisis stick was obtained by cooling naturally. An assessment result is combined and is shown in a table 3.

[0133]

[A table 3]

| | | 処方例1 | 処方例2 | 比較 処方例1 | 比較 処方例2 |
|-----------------|-----------------------------------|------|------|------------|------------|
| 組成 (重量 %) | a) オクタフルシクロテトラロキサン | 34.0 | 34.0 | 34.0 | 34.0 |
| | b) ジメチコーン6cs | 34.0 | 34.0 | 34.0 | 34.0 |
| | c) パラフィンワックス | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | d) 実施例2の吸水性ポリマー | 20.0 | 18.0 | — | — |
| | e) 比較例1の吸水性ポリマー | — | — | 20.0 | 18.0 |
| | f) アルミニウムジルコニウム クロルハイドレックスグリシン | — | 2.0 | — | 2.0 |
| 使用感(乾燥時) | | 5 | 5 | 4 | 2 |
| 使用感(発汗時) | | 4 | 5 | 2 | 1 |

* ジメチコーン6cs: 信越シリコーン(株)製 KF96-6cs

* パラフィンワックス: 日本精蠟(株)製 HNP-9

[0134] The example 3 of a formula, the example 3 (hidroscheisis body powder) of a comparison formula
The components a-f of a table 4 were mixed to homogeneity with the Henschel mixer, subsequently to a container it was filled up with it, and hidroscheisis body powder was obtained. An assessment result is combined and is shown in a table 4.

[0135]

[A table 4]

| | | 処方例3 | 比較処方例3 |
|-----------------|--------------------|-------|--------|
| 組成 (重量 %) | a) アルミニウムクロルハイドレート | 5.00 | 5.00 |
| | b) トリクロサン | 0.01 | 0.01 |
| | c) 実施例2の吸水性ポリマー | 28.0 | — |
| | d) 比較例1の吸水性ポリマー | — | 28.0 |
| | e) タルク | 残部 | 残部 |
| | f) 香料 | 適量 | 適量 |
| | 合計 | 100.0 | 100.0 |
| 使用感(乾燥時) | | 5 | 3 |
| 使用感(発汗時) | | 4 | 1 |

[0136] The example 4 (powder spray) of a formula

The following components a-c were mixed by the kneader, mixing, and d and e were mixed with the blender, and it was filled up with each into the spray can, and was further filled up with f and g, and the powder spray was obtained. The obtained powder sprays were [the rank 5 and the feeling of an activity at the time of sweating of the feeling of an activity at the time of desiccation] ranks 4.

a) Absorptivity polymer of an example 1 2.0 % of the weight b acrylic polymer particle 1.0 % of the weight (the product made from Matsumoto Fats and oils, a microsphere M305, 7 micrometers)

c) Talc 0.5 % of the weight d palmitic-acid isopropyl 1.5 % of the weight e perfume 0.2 % of the weight f isopentane 10.0 % of the weight g liquefied petroleum gas Residue (a total of 100.0 % of the weight).

[0137] The example 5 (compact-like deodorant powder) of a formula

After mixing the following components a-d with the Henschel mixer and adding Components d and e to this mixture, it was inside-pan-filled up with this, and it ranked second, and a crack machine grinds and compact-like deodorant powder was obtained [application-of-pressure molding was carried out and]. The obtained compact-like deodorant powder was [the rank 5 and the feeling of an activity at the time of sweating of the feeling of an activity at the time of desiccation] ranks 5. Moreover, the deodorization effectiveness was checked.

a) Absorptivity polymer of an example 5 50.0 % of the weight bN-lauroyl lysine 10.0 % of the weight c talc 20.0 %

of the weight d zinc oxide 10.0 % of the weight (the product made from Sakai Chemistry, FINEX-75)

d) Dimethicone 20cs 2.0 % of the weight e dimethicone 6cs 8.0 % of the weight (a total of 100.0 % of the weight)

* Dimethicone 20cs : product made from Shin-etsu Silicone KF96-20cs* dimethicone 6cs: Product made from Shin-etsu Silicone KF96-6cs.

[0138] The example 6 (rollon mold antiperspirant) of a formula

The following components a-e were mixed, it put into the rollon container, and the rollon mold antiperspirant was prepared. The obtained rollon mold antiperspirants were [the rank 4 and the feeling of an activity at the time of sweating of the feeling of an activity at the time of desiccation] ranks 4.

a) Octamethylcyclotetrasiloxane 65.0 % of the weight b dimethicone 6cs 6.0 % of the weight c ethanol 20.0 % of the weight d glycerol Absorptivity polymer of the 4.0 % of the weight e example 6 5.0 % of the weight (a total of 100.0 % of the weight)

* Dimethicone 6cs : product made from Shin-etsu Silicone KF96-6cs.

[0139] The example 7 (powder foundation) of a formula

Following a-e is mixed with a Henschel mixer, and preferential grinding of what carried out the heating dissolution of f-the i is added and carried out to this. The inside pan was filled up with this, application-of-pressure molding was carried out, and powder foundation was obtained. The obtained powder foundation was the powder foundation which a rank 5 and whose feeling of an activity at the time of sweating are ranks 5, and the feeling of an activity at the time of desiccation moreover does not have sweat float of makeup, and was excellent in makeup **** and usability.

a) Absorptivity polymer of an example 4 5.0 % of the weight b zinc oxide 20.0 % of the weight (the product made from Sakai Chemistry, FINEX-75)

c) Spherical silica 25.0 % of the weight (the Asahi Glass make, NP-30, 3 micrometers)

d) A mica 15.0 % of the weight e talc A 25.0 % of the weight f color pigment Optimum dose g dimethicone 6cs 3.0 % of the weight h Para methoxycinnamic acid 2-ethylhexyl 2.5 % of the weight i antiseptics Optimum dose (a total of 100.0 % of the weight)

* Dimethicone 6cs : product made from Shin-etsu Silicone KF96-6cs.

[0140] The example 8 (oily foundation) of a formula

j-n which carried out heating fusion of the following a-i, mixed to homogeneity with the blender, and were beforehand mixed with the Henschel mixer to this are added, and mixture is scoured by the roll mill. After deaerating and adding Perfume o at 60 degrees C, stirring after carrying out the remelting solution and toning, it slushed into the container, it cooled radiationally and oily foundation was obtained. The obtained oily foundation was the powder foundation which a rank 4 and whose feeling of an activity at the time of sweating are ranks 4, and the feeling of an activity at the time of desiccation moreover does not have sweat float of makeup, and was excellent in makeup **** and usability.

a) Octamethylcyclotetrasiloxane 25.0 % of the weight b dimethicone 6cs 15.0 % of the weight c squalane 5.0 % of the weight d alkyl denaturation silicone wax 3.0 % of the weight (the product made from Shin-etsu silicone, KF7002)

e) Micro crystallin wax 3.0 % of the weight f candelilla wax 3.0 % of the weight g isopropyl palmitate 3.5 % of the weight h antiseptics Optimum dose i antioxidant Optimum dose j titanium oxide 15.0 % of the weight (the TAYCA make, MT-500B)

k) Spherical silica 10.0 % of the weight (the Asahi Glass make, NP-30, 3 micrometers)

l) Talc Absorptivity polymer of the 3.0 % of the weight m example 4 3.0 % of the weight n color pigment 5.0 % of the weight o perfume Optimum dose (a total of 100.0 % of the weight)

* Dimethicone 6cs : product made from Shin-etsu Silicone KF96-6cs [0141] The example 9 (gel-like deodorant agent) of a formula

When the gel-like deodorant agent which consists of a presentation of following a-f was prepared, the rank 4 and the feeling of an activity at the time of sweating of the feeling of an activity at the time of desiccation were ranks 4. Moreover, the deodorization effectiveness was checked.

a) An acrylic acid and alkyl methacrylate copolymer 0.3 % of the weight (good, Carbopol C981 by the rich company)

b) Triclosan 0.1 % of the weight c silicon powder 1.0 % of the weight (the product made from Shin-etsu silicone, KMP599)

d) Absorptivity polymer of an example 1 2.0 % of the weight e ethanol 3.0 % of the weight f water Residue (a total of 100.0 % of the weight)

[0142] The example 10 (sheet-like deodorant agent) of a formula

When the dispersion-liquid agent which consists of a presentation of following b-f was prepared to a by 270% of rates of impregnation, and amount of liquids and solutions 108 g/m², the rank 5 and the feeling of an activity at

the time of sweating of the feeling of an activity at the time of desiccation were ranks 5. Moreover, the deodorization effectiveness was checked.

a) A pulp sheet (40 g/cm²) The water absorption polymer of the 0.3 % of the weight b example 1 2.0 % of the weight c dimethicone 6cs 5.0 % of the weight d ethanol 15.0 % of the weight e ethyl p-hydroxybenzoate 0.1 % of the weight f water Residue (a total of 100.0 % of the weight)

* Dimethicone 6cs : product made from Shin-etsu Silicone KF96-6cs[0143]

[Effect of the Invention] The silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention is the silicone compound which has one or more sorts of functional groups, and is covered with the chemical bond by the front face of an absorptivity polymer particle. Even if blended into the charge of makeup unlike what only mixed silicone oil, the silicone compound exists in stability on the front face of an absorptivity polymer particle. The silicone denaturation absorptivity polymer particle of this invention has a desirable feeling of an activity, when the gel blocking (as *****) and a feeling of greasiness resulting from the welding nature of a polymer particle front face are reduced remarkably and used as a charge of makeup at the time of water absorption.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the SEM (scanning electron microscope) photograph of the silicone denaturation polymer particle obtained in the example 1.

[Drawing 2] It is drawing showing the amplification SEM photograph of the silicone denaturation polymer particle of drawing 1 .

[Translation done.]

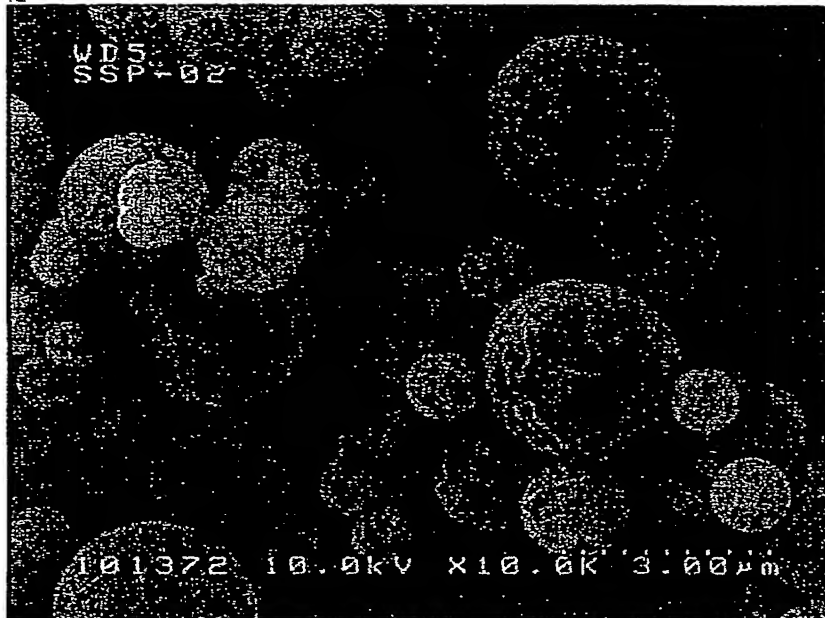
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34725

(P2003-34725A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

| (51) IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|--------------------------|------|--------------|-----------------|
| C 0 8 J 3/12 | CEP | C 0 8 J 3/12 | CEP Z 4 C 0 8 3 |
| | CER | | CER 4 F 0 7 0 |
| A 6 1 K 7/00 | | A 6 1 K 7/00 | E |
| | | | L |
| | | | R |

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-136808(P2002-136808)

(22) 出願日 平成14年5月13日 (2002.5.13)

(31) 優先権主張番号 特願2001-146733(P2001-146733)

(32) 優先日 平成13年5月16日 (2001.5.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 南部 博美

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 鬼頭 哲治

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン変性吸水性ポリマー粒子及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 各種製剤の処方系中においてもシリコーンが安定に吸水性ポリマー表面に存在し、吸水後もサラサラした使用感を付与でき、特に化粧料用として好適な吸水性ポリマー粒子の提供。

【解決手段】 吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物で化学的な結合により被覆された、シリコーン変性吸水性ポリマー粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物で化学的な結合により被覆された、シリコン変性吸水性ポリマー粒子。

【請求項2】 1種以上の官能基を有するシリコン化合物の官能基が、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、加水分解性のアルコキシ基及びラジカル重合性の不飽和基からなる群から選ばれる1種類以上である、請求項1記載のシリコン変性吸水性ポリマー粒子。

【請求項3】 吸水性ポリマー粒子が、親水性ビニルモノマーの重合体又は共重合体の架橋体からなる、請求項1又は2記載のシリコン変性吸水性ポリマー粒子。

【請求項4】 親水性ビニルモノマーを、1種以上の官能基を有するシリコン化合物の存在下、逆相懸濁重合して得られる、シリコン変性吸水性ポリマー粒子。

【請求項5】 親水性ビニルモノマーを、1種以上の官能基を有するシリコン化合物の存在下、逆相懸濁重合法で重合する工程を有する、吸水性ポリマー粒子の表面が1種以上の官能基を有するシリコン化合物で化学的な結合により被覆されたシリコン変性吸水性ポリマー粒子の製造法。

【請求項6】 吸水性ポリマー粒子及び1種以上の官能基を有するシリコン化合物を、水の存在下、加熱する工程を有する、吸水性ポリマー粒子の表面が1種以上の官能基を有するシリコン化合物で化学的な結合により被覆されたシリコン変性吸水性ポリマー粒子の製造法。

【請求項7】 請求項1～4いずれかの項記載のシリコン変性吸水性ポリマー粒子を含有する化粧料。

【請求項8】 制汗剤である請求項7記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1種以上の官能基を有するシリコン化合物で、化学的な結合により、粒子表面を被覆された吸水性ポリマー粒子及びその製造法に関し、とりわけ化粧料、例えば制汗剤などのスキンケア製品、ヘアケア製品、メイクアップ製品等に有用なシリコン変性吸水性ポリマー粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】吸水性ポリマーは生理用品、おむつ等の衛生材、農業分野での保水剤、土壌改良剤、更には人工スキー場の人工雪、洗顔料のスクラブ剤等、広範な分野で利用されてきている。またこれらの用途の他に、化粧料の分野において、自己架橋型ポリアクリル酸ソーダを、汗を吸収する制汗剤として利用する例が、特開昭60-81120号に開示されている。しかし、この吸水性ポリマーは、吸汗後、べたつくという問題がある。

【0003】一方、吸水性ポリマーは、吸水後、表面に粘性や、ゲルブロッキング（ままと現象）を起こさな

いように、吸水性ポリマーの表面を、多価金属イオンや有機架橋剤によって架橋したり、あるいは非揮発性炭化水素又はステアリン酸カルシウム粉末等疎水性物質により疎水化処理する方法が知られている。

【0004】例えば、特開平9-13966号公報には、吸水性樹脂をHLB7～18のシリコン系界面活性剤により処理されてなる改質された吸水性樹脂を開示している。しかし、この方法では、シリコン系界面活性剤が、吸水性樹脂の表面に、物理的に吸着したものであるため、化粧料の配合処方中では、他の成分との作用により、吸水性樹脂の表面に安定に存在し得ないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、各種製剤の配合処方中においてもシリコンが安定に吸水性ポリマー粒子の表面に存在し、吸水後においてもサラサラした使用感を付与できる吸水性ポリマー粒子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、シリコンを、吸水性ポリマー粒子表面に非可逆的な結合状態で存在させると、得られたシリコン変性吸水性ポリマー粒子は、十分な吸水力を有し、且つ吸水膨潤後でもべたつきが少なく、それら物性が各種製剤の配合処方中においても発揮されることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物で化学的な結合により被覆された、シリコン変性吸水性ポリマー粒子に関するものであり、本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子は、親水性ビニルモノマーを、1種以上の官能基を有するシリコン化合物を反応系中に存在させ、逆相懸濁重合法で重合する工程により、あるいは、吸水性ポリマー粒子表面に後から1種以上の官能基を有するシリコン化合物を反応させることによって製造される。更に本発明は、上記シリコン変性吸水性ポリマー粒子を含有する化粧料、特に制汗剤に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子の形状については、特に限定はなく、真球状、卵型、塊状等が挙げられ、その他、鱗片状、板状、繊維状、微粒子集合体状（造粒状）、不定形状のいずれも用いることができる。好ましくは、入手しやすさから、真球状、卵型、塊状であり、更に、感触的に好ましいことから真球状である。これらは、多孔質であってもよい。

【0009】本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子が、真球状、卵型、塊状の場合、化粧料として、視覚的に目立たなくするために、平均粒径が、好ましくは0.1 μ m～500 μ m、更に好ましくは0.5 μ m～

250 μ m、特に好ましくは1 μ m~150 μ m、最も好ましくは1~50 μ mである。平均粒径は、光学顕微鏡によって、乾燥した吸水性ポリマー粒子の断面の画像分析を行うことにより求めることができる。

【0010】本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子の吸水量は、後述する吸水量測定法により、求めることができる。吸水量は、好ましくは5g/g~500g/g、更に好ましくは5g/g~100g/g、特に好ましくは5g/g~50g/g、最も好ましくは5g/g~20g/gである。この範囲では、吸水量が充分で

あり、べとつき感も低減され、好ましい。
【0011】本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が、1種以上の官能基を有するシリコン化合物で化学的な結合により被覆された吸水性ポリマー粒子であり、1種以上の官能基を有するシリコン化合物を、該官能基を介して、吸水性ポリマー粒子の表面に存在する官能基と化学結合、好ましくは共有結合及び/又はイオン結合により、吸水性ポリマー粒子の表面に、有しているものである。化学結合していることは、クロロホルム中で、シリコン変性ポリマー粒子（対クロロホルム10重量%）を、2時間攪拌処理（30rpm、50℃）し、遠心分離する洗浄工程を3回行っても、シリコンが、吸水性ポリマー粒子に存在していることで確認できる。

【0012】また、被覆とは、吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面の一部を被覆していることを意味する。乾燥状態での本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子のSEM写真を、図1、2に示す。

【0013】1種以上の官能基を有するシリコンの吸水性ポリマー粒子に対する存在量は、吸水性ポリマー粒子全量を100重量部とすると、下限は、好ましくは、0.1重量部以上であり、更に好ましくは0.5重量部以上であり、特に好ましくは、1重量部以上である。上限は、好ましくは、30重量部以下、更に好ましくは10重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。シリコン量がこの範囲であれば、吸水後のべとつき感がなく、また吸水速度もとくに阻害されることがなく好ましい。

【0014】本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子は、以下に記載の原料及び製造法により製造される。

【0015】[吸水性ポリマー粒子]本発明の吸水性ポリマー粒子に用いられるポリマーとしては、水分を吸収する作用を有するポリマーであれば、天然ポリマー、半合成ポリマー、合成ポリマーを用いることが出来る。含水性を有するためには架橋構造を有するポリマーであればよく、そのようなポリマーとしては、後述する架橋方法による（共）重合体の架橋体、又は水素結合もしくは疎水結合を介した架橋、部分的な結晶構造に由来した架橋、ヘリックス構造等に由来した架橋等を有する（共）

重合体である[但し、（共）重合体とは、重合体又は共重合体を意味する]。

【0016】例えば、天然ポリマー、半合成ポリマーとして、澱粉、カラギーナン、ゼラチン、寒天、ドラガントゴム、ビスコース、セルロース（例えば、結晶性セルロース）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、又はそれらの架橋体、例えば澱粉-（メタ）アクリル酸塩グラフト共重合体（又は架橋体）[但し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸、メタアクリル酸又はそれらの混合物を意味する]等を挙げることができる。

【0017】合成ポリマーとして、親水性モノマー（例えば、アニオン性モノマーもしくはその塩、ノニオン性親水性基含有モノマー、又はアミノ基含有モノマーもしくはその四級化物あるいはその酸中和物）の（共）重合体の架橋体を挙げることができる。特に親水性ビニルモノマーが製造しやすく好ましい。親水性モノマーが、親水性とは、100gの水（25℃）、溶解度が、好ましくは6重量%以上のものであり、より好ましくは20重量%を超えるものである。

【0018】合成ポリマーの製造に用いられるモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、等のアニオン性モノマーもしくはその塩；（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有モノマー；N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、等のアミノ基含有モノマーやそれらの四級化物あるいはそれらの酸中和物等を具体的に挙げるることができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。対イオンとして、塩素等のハロゲンイオンや、メトサルフェート等の有機アニオンが挙げられる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度に、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニ

ル、プロピオン酸ビニル等の疎水性ビニルモノマーを、好ましくは、全モノマーの50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下の量で併用して共重合することもできる。疎水性とは、100gの水中(20℃)、溶解度が、好ましくは6重量%未満、更に好ましくは3重量%以下のものである。下限は特に無いが、0.01重量%以上であってもよい。モノマー成分としてはこれらのうちから1種又は2種以上を選択して用いることができるが、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーである(メ、タ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸もしくはその塩の(共)重合体の架橋体が、吸水能力が高く、入手し易く、好ましい。 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマー以外に、他のモノマーも、共重合することもできる。吸水能力を高くするためには、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーは、全モノマーの好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。

【0019】更に好ましくは、ポリ(メタ)アクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール/(メタ)アクリル酸塩)共重合体の架橋体、澱粉-(メタ)アクリル酸塩グラフト共重合体の架橋体及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体の架橋体等のカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体であり、特に好ましくは、高い吸水性能の点から、ポリ(メタ)アクリル酸塩架橋体又は澱粉-(メタ)アクリル酸塩グラフト共重合体の架橋体を用いることが好ましく、ポリ(メタ)アクリル酸塩架橋体を用いることが更に特に好ましく、pKaが高く、後述する消臭能力が高いことからメタアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。上記吸水性ポリマーは、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0020】また、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等)、アンモニウム塩(第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等)等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。ここで、上記吸水性ポリマー粒子の中和度は、該吸水性ポリマー中の酸基(又は塩基)のモル数に基づいて、好ましくは0.01~100%、更に好ましくは1~99%、特に好ましく40~95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該吸水性ポリマー中の酸基(又は塩基)のうちの塩を構成しているものの割合(モル基準)、即ち、(塩を構成している酸基(又は塩基)のモル数)/(塩を構成し得るフリーの酸基(又は塩基)及び塩を構成している酸基(又は塩基)の全体のモル数) $\times 100$ (%)をいう。

【0021】[架橋方法と架橋剤]上記(共)重合体の架橋体を形成させる方法として、(a)重合時の自己架

橋、(b)多官能性モノマーとの共重合、(c)放射線の照射等の方法により架橋した共有結合性架橋、及び(d)多価金属イオンを介したイオン結合性架橋が挙げられる。これらの中でも、架橋構造の安定性、製造し易さの点から(b)が好ましく、多官能性モノマーとして少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマー、及び分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物が挙げられる。

【0022】架橋は、後述する製造法1に記載されるように、上記(a)、(b)又は(d)の方法により、重合反応系中に行うことが好ましいが、重合反応後に、架橋剤とシリコン変性吸水性ポリマー粒子を、共に存在させて、上記(b)又は(d)の方法による表面架橋方法も好ましい。両方法を行うことも、好ましい。

【0023】また、後述する製造法2に記載されるように、吸水性ポリマー(又は粒子)と1種以上の官能基を有するシリコンを反応させる場合は、上記(b)又は(d)の架橋方法を用いることも好ましい。

【0024】(b)の少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーとしては、

(1)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル化合物；(2)N-メチルアリルアクリルアミド、N-ビニルアクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸等のアクリルアミド化合物；(3)ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルエチレン尿素等のジビニル化合物；(4)ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、ペンタエリスリトールのアリルエーテル化体、分子中に少なくとも2個のアリルエーテル単位を有するスクローゼのアリルエーテル化体等のポリアリル化合物；(5)ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート等の不飽和アルコールの(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0025】これらの少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーの中では、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレン

グリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドが好ましい。

【0026】分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物として、(6)エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；(7)エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；(8)エビクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；(9)グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド；(10)エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン等のポリアミン化合物、(11)シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸等の多価カルボン酸が挙げられる。

【0027】これらの分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物の中では、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましく用いられる。

【0028】(d)の多価金属塩としては、(12)アルミニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等、具体的には、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛及び塩化ニッケル等の、長周期型周期表の2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の金属アルコキシド等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を、反応性を考慮した上で用いることができる。

【0029】架橋剤の添加量は、架橋剤の種類、架橋方法によっても異なるが、全モノマー量、100重量部に対して、反応系中、好ましくは0.001~20重量部、更に好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは0.01~5重量部存在させる。0.001重量部以上では、得られる吸水性ポリマーの水可溶性成分量の割合が少なくなるため、吸水量が維持でき、一方、20重量部以下であれば、架橋密度が適度となり、得られる吸水性ポリマーの吸水量も充分となる。

【0030】[1種以上の官能基を有するシリコン化合物]本発明に用いられる1種以上の官能基を有するシ

リコン化合物は、吸水性ポリマー粒子表面に化学結合、好ましくは共有結合及び/又はイオン結合、出来る官能基を1つ以上有する、少なくとも2個以上のケイ素原子を含むシリコン化合物である。

【0031】ポリマー粒子同士のゲルブロッキングや、使用時のベツキ感を抑えるためには、疎水性であることが好ましい。特に、複数の種類の官能基を有するシリコン化合物であって、反応に寄与しない官能基を有する場合、疎水性であることが好ましい。

【0032】疎水性とは、100gの水中、25℃での1種以上の官能基を有するシリコン化合物の溶解度が、10重量%以下、好ましくは1重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下のものである。下限は特に無いが、0.0001重量%以上であってもよい。

【0033】本発明に用いられる1種以上の官能基を有するシリコンの重量平均分子量は、好ましくは1000~50万、更に好ましくは3000~20万、特に好ましくは1万~20万である。この重量平均分子量の測定方法は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、ポリスチレン換算、溶離液：クロロホルム)による。

【0034】官能基は、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、加水分解性アルコキシ基及びラジカル反応性の不飽和基からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の官能基が好ましく、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシ基、エポキシ基、及びラジカル重合性の不飽和基からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の官能基が更に好ましく、アミノ基及び/又はアンモニウム基であることが特に好ましい。これらの官能基は、シロキサンの側鎖、片末端及び/又は両末端のいずれに位置していてもよい、またその混合物でも良い。本発明に用いられる1種以上の官能基を有するシリコン化合物の具体例を以下に示す。

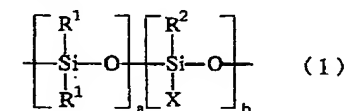
1) アミノ基及び/又はアンモニウム基を有するシリコン化合物(以下、アミノ変性シリコンという)

アミノ変性シリコン化合物は、下記一般式(1)で表わされる重合単位を有するものが好ましい。一般式

(1)中、R¹は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基、例えばアルキル基もしくはフェニル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、更に好ましくはメチル基である。

【0035】

【化1】

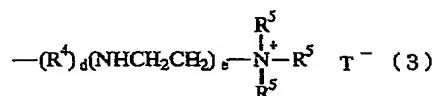
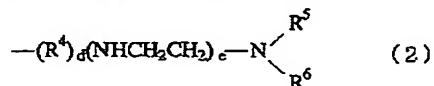


【0036】〔式中、R¹は水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基を示し、R²はR¹又はXのいずれかを示

し、Xは $-R^1-Z$ で表される反応性官能基を示す。

(R^1 は、直接結合又は炭素数1~20の二価炭化水素基を示す。Zは、1~3級アミノ基含有基又は四級アンモニウム基含有基を示す。) aは2以上の数、bは1以上の数を示す。]

【0037】一般式(1)中、 R^1 は、好ましくは炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、より好ましく*



[式中、 R^4 は $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-$

又は $-OCH_2CH(CH_2OH)-$ を示し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ

水素原子又は1価の炭化水素基を示し、d及びeはそれぞれ0~6の整数を示し、Tはハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

【0041】一般式(1)中、好ましいX基は、 $-(CH_2)_3-NH_2$ 、 $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ 、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 \cdot Cl^-$ であり、更に好ましくは、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ である。

【0042】また、一般式(3)における T^- の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート等の有機アニオンが挙げられる。

【0043】アミノ変性シリコンの重量平均分子量は、好ましくは、3000~20万であり、アミン当量は、吸水性ポリマーのアニオン性官能基と反応し易く、またシリコンが疎水性であるためには、好ましくは250~10000 g/mol、更に好ましくは1000~5000 g/molである。アミン当量はエタノール、クロロホルム等の溶媒中、濃度既知の塩酸で滴定することにより求めることができる。

【0044】2) カルボキシ基を有するシリコン化合物(以下、カルボキシ変性シリコンという)

カルボキシ変性シリコン化合物は、ケイ素原子とカルボキシ基とが飽和炭化水素で結合している化合物、並びに、特開2002-114849号公報に記載されてい

*はトリメチレン基又はプロピレン基である。

【0038】また、一般式(1)中、a、bは、それぞれ重合単位の繰返し数を示す。aは、2~1000の数を、bは、1~50の数を好ましくは示す。

【0039】また、一般式(1)中、Zは、下記の一般式(2)又は一般式(3)で表わされるアミノ基又はアンモニウム基含有基が好ましい。

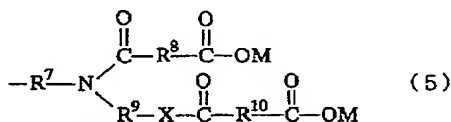
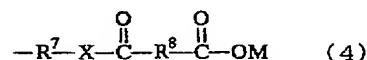
【0040】

【化2】

るカルボキシ基及び/又はその塩が、一般式(4)及び(5)の少なくともいずれか一方で表わされる構造で、ケイ素原子に結合しているオルガノポリシロキサン化合物が好ましい。

【0045】

【化3】



【0046】〔式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2~22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基もしくはアルケニレン基、又はアリーレン基を示す。Xは $-O-$ 又は $-NH-$ 基を示す。Mは水素原子、金属、アンモニウム、総炭素数1~22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1~22のアルキルもしくはアルケニル置換ビリジニウム、総炭素数1~22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸を示す。〕。

【0047】また、特開平6-1711号公報に記載されているカルボキシ基及びアンモニウム基の両官能基を

12

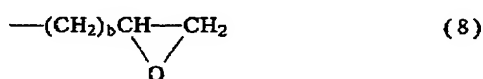
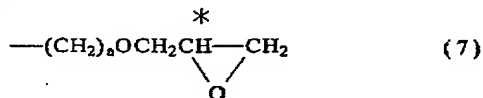
*【0051】〔式中、R¹¹はそれぞれ同一又は異なって1価の炭化水素基、R¹²はエポキシ含有基又は1価の炭化水素基、Aはエポキシ含有基、nは1～10000の数を示す。〕。

〔0052〕 R^{11} で表される1価の炭化水素としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられる。 R^{11} は全てが同一であっても異なってもよいが、すべての R^{11} がメチル基であることが望ましい。

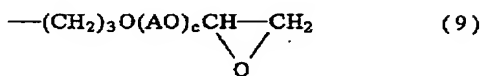
【0053】一般式(6)中、Aで表されるエポキシ含有基としては特に制限はないが、具体的には下記一般式(7)～(9)で表される基が挙げられる。

[0 0 5 4]

(115)

$$\text{A}-\text{Si}\begin{matrix} \text{R}^{11} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}-\left[\text{Si}\begin{matrix} \text{R}^{11} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}\right]_n-\text{Si}\begin{matrix} \text{R}^{11} \\ | \\ \text{O} \end{matrix}-\text{R}^{12} \quad (6) \quad 20$$


[式中、 a, b はそれぞれ1以上の整数を示す。]



〔式中、c は1以上の整数を示し、c個のAOは同一又は異なって、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。〕

【0058】4) ヒドロキシ基を有するシリコン化合物

40 ヒドロキシ基を有するシリコン化合物として、下記一般式(10)の分岐型シリコン、下記一般式(11)の両末端型シリコン、下記一般式(12)の片末端型シリコン、前述の一般式(7)～(9)で表わされるエポキシ基が、加水分解したもの、特開平5-112424号記載のアルキルグリセリルエーテル変性シリコン等も、挙げることができる。ここで、以下の一般式

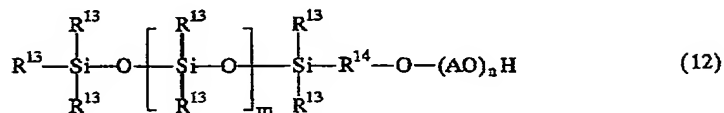
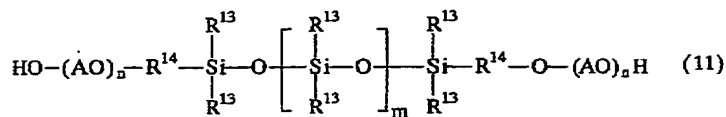
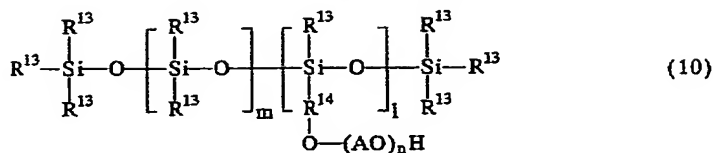
(10)～(12)における l 、 m 及び n の数は、ヒドロキシ基を有するシリコンのHLBが、7未満となるような任意の組み合わせとすることが好ましい。より好ましくは、HLBが、6以下である。HLBは、ポリオキシアールキレン基の重量分率 $\div 5$ によって求めることが

13

14

できる。R¹³は、メチル基、R¹⁴は、トリメチレン基が
好ましい。

* (化6)



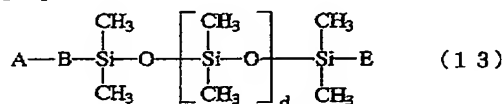
【0060】〔式中、AOは、同一又は異なって、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基、R¹³は、同一又は異なって、炭素数1~4のアルキル基、R¹⁴は、同一又は異なって、炭素数1~8のアルキレン基、1は、1以上の整数、m及びnはそれぞれ、0以上の整数を示す。〕。

【0061】5) ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物として、一般式(13)で表される化合物が例示される。

【0062】

〔化7〕

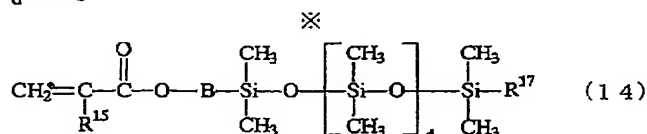


※【0063】〔式中、AはCH₂=C(R¹⁵)COO-、CH₂=C(R¹⁵)CONR¹⁶-又はCH₂=CH-C₆H₄-で表される基を示す。ただし、R¹⁵はH又はCH₃、R¹⁶はH又はC₆H₄、γ=1~4の整数)である。Bは-(CH₂O)_n-C₆H₄-(m=0又は1、n=1~10の整数)で表される基を示す。EはC₆H₄-(p=1~4の数)で表される基を示す。dは3~1500の数を示す。〕。

【0064】一般式(13)の化合物の中でも、本発明の目的を達成するために、一般式(14)で表される化合物が特に好ましい。

【0065】

〔化8〕



【0066】〔式中、R¹⁵、B、dは、前記一般式(13)と同じ意味を示す。R¹⁷は炭素数1~4のアルキル基を示す。〕。

【0067】このようなラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物は、例えばラジカル重合法による連鎖移動法を利用する方法、あるいはアニオンリビング重合による方法等から合成できる。

【0068】本発明に用いるラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物の数平均分子量(M_n)は、生成するポリマー粒子の分散安定性及びポリマー粒子の製造時の操作性の点より、500~100,000が好ましく、1,000~50,000がより好ましい。

【0069】[シリコン変性吸水性ポリマー粒子の製造]本発明のシリコン変性吸水性ポリマー粒子の製

造法として、下記に示す製造法1又は2が挙げられる。

【0070】製造法1. 1種以上の官能基を有するシリコン存在下、親水性モノマーの重合を行う方法。

【0071】この方法では、1種以上の官能基を有するシリコンを、親水性モノマーの重合前及び/又は重合中に反応系に添加する。

【0072】吸水性ポリマーに、親水性ビニルモノマーの重合体を用いる場合、親水性ビニルモノマーの重合方法としては、如何なる方法を採用してもよいが、親水性ビニルモノマーの水溶液(好ましくは濃度1~70重量%)を重合させる方法が好ましく、例えば、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、バール重合法等の各種の方法を採用することができる。中でも、重合時の作業性や、得られる吸水性ポリマーの吸水性能の点から、水溶液重合法

又は逆相懸濁重合法が好ましく、吸水性ポリマーの吸水性能が高い点から、逆相懸濁重合法が特に好ましい。親水性ビニルモノマーの重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

【0073】開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤、例えば過酸化合物、ヒドロパーオキシド、あるいはアゾ化合物等が既知の量で用いられる。これらの重合開始剤は、二種以上を混合して使用することも可能であり、更には、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等を加えてレドックス系重合開始剤として使用することも可能である。必要に応じて、油溶性ラジカル重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド系開始剤、アゾビス（イソブチロニトリル）等のアゾ系開始剤も用いることもできる。水溶性重合開始剤の使用量は、親水性ビニルモノマーに対して0.03～5重量%が好ましく、0.1～2重量%が更に好ましい。

【0074】親水性ビニルモノマーを、油相（溶剤）中に分散安定化させるために分散剤を使用する。前述の1種以上の官能基を有するシリコン化合物を分散剤として用いてもよく、他の分散剤と併用してもよい。分散剤として用いる場合は、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有するシリコンが好ましい。

【0075】他の分散剤としては、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤、天然、半合成及び合成ポリマー等が挙げられる。例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；トリメチルスチアールアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステルのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等のセルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン、スチレンジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩等の合成ポリマーが、挙げられる。分散剤は、吸水性ポリマー粒子を構成する全ビニルモノマー100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましく、1～10重量部が更に好ましく、1～7重量部存在させることが特に好ましい。

【0076】逆相懸濁重合法に用いる溶剤は、好ましくは、炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれ

らの混合物である。炭化水素系溶剤として、ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示され、シリコン系溶剤として、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が例示される。これらの中でヘキサン、シクロヘキサンが特に好ましい。

【0077】親水性ビニルモノマーを、油中水型の逆相懸濁重合法で、重合するに際し、重合前、又は重合中に、1種以上の官能基を有するシリコンを、架橋剤と、同時に又は別々に添加して、反応系中に存在させて得られるシリコン変性吸水性ポリマー粒子の製造法が好ましい。架橋剤を後から添加して、好ましくは40～150℃に加熱し、表面架橋させても良い。重合中とは、本質的に反応が終了しても、反応系中の水もしくは溶剤を留去等により除去前迄、又は冷却前迄を意味する。好ましくは、親水性ビニルモノマー、並びに架橋剤を、1種以上の官能基を有するシリコンの存在下、逆相懸濁重合法で、重合する製法である。

【0078】1種以上の官能基を有するシリコンは、疎水的であり、油中水型の逆相懸濁重合法を用いることで、油相中に可溶化又は均一に分散され、吸水性ポリマー粒子内よりも表面上により多く存在する。

【0079】1種以上の官能基を有するシリコンは、直接、又は有機溶媒、界面活性剤等に可溶化もしくは乳化分散した溶液にして、添加することができる。架橋剤は、あらかじめビニルモノマーと共に存在させておいてもよく、重合途中に添加してもよい。

【0080】開始剤に過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過酸化合物を用い、自己架橋させてもよい。

【0081】反応系中、1種以上の官能基を有するシリコンの存在量は、シリコン粒子の表面に充分な量を存在させるために、親水性ビニルモノマーの全体量100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましく、1～10重量部が更に好ましく、1～7重量部存在させることが特に好ましい。

【0082】架橋剤の反応系中の存在量は、前述のとおりである。

【0083】製造法2. 重合後の吸水性ポリマー粒子、又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコンとを反応させる方法。

【0084】吸水性ポリマーのモノマーとして親水性ビニルモノマーを用いる場合、親水性ビニルモノマーの重合後、その重合体粒子と、又は予め用意された吸水性ポリマー粒子〔重合体〕（例えば、天然のポリマーを用い

10

20

30

40

50

る場合)と、上記1種以上の官能基を有するシリコーンを、共に存在させ、更に必要に応じ、架橋剤及び/又はラジカル重合開始剤を加え、水存在下、加熱して得られるシリコーン変性吸水性ポリマー粒子の製造法が好ましい。水が存在することで、吸水性ポリマー粒子の官能基が、解離し、シリコーンの官能基と反応し易くなる。水の反応系中の存在量は、吸水性ポリマー(粒子)100重量部に対して、好ましくは1~200重量部、更に好ましくは10~100重量部である。水は、反応後、留去等により脱水される。

【0085】ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコーン化合物を用いる場合、前述の油性ラジカル重合開始剤と共に存在させることが好ましい。

【0086】1種以上の官能基を有するシリコーンは、直接、又は有機溶媒、界面活性剤もしくは分散剤で、可溶化もしくは乳化分散した溶液にし、場合によっては噴霧状で添加することができる。分散剤としてエチルセルロース、シュガーエステルもしくはソルビタンエステル等を挙げることができる。表面処理を円滑に行うための加熱は、40~150℃の範囲が好ましい。

【0087】1種以上の官能基を有するシリコーンの混合時は、吸水性ポリマーの重合体の粉碎前又は粉碎後いずれでもよいが、より好ましくは、吸水性ポリマーを粉碎後、吸水性ポリマー粒子とし、必要に応じ乾燥などにより含水量を適当な範囲に調整し、例えばニーダー中に吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコーンを混合し、存在させる。

【0088】製造法2において、1種以上の官能基を有するシリコーンの存在量は、吸水性ポリマー(粒子)100重量部に対して、0.5~30重量部が好ましく、1~10重量部が更に好ましく、1~7重量部存在させることが特に好ましい。架橋剤は、使用する場合、吸水性ポリマー(粒子)100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、更に好ましくは0.01~5重量部、特に好ましくは0.01~3重量部存在させる。

【0089】製造法1、2におけるシリコーンを可溶化又は乳化分散するための有機溶媒は特に制限はないが、安全性、並びに作業性等から沸点30~200℃の範囲にあるものが好ましい。極性溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、トルエン等を挙げることが出来る。非極性溶媒としては、脂肪族炭化水素及び脂環族炭化水素が好ましく、例えばノルマルヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン等を挙げることが出来る。

【0090】製造法1の場合、シリコーンの官能基は、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基が好ましく、製造法2の場合、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、加水分解性アルコキシ基及びラジカル重合性の不飽和基全て用いることができる。

【0091】製造法1、2における、吸水性ポリマー粒子と1種以上の官能基を有するシリコーンの反応は、それぞれ官能基の種類により、異なり、次に述べる反応が好ましい。

【0092】架橋剤を用いた場合、架橋剤を連結基とした結合反応であることも、好ましい。

【0093】例えば、吸水性ポリマー粒子の官能基として、カルボキシ基、スルホン酸基、アミノ基、ヒドロキシ基、アンモニウム基等が挙げられる。

- 10 【0094】1種以上の官能基を有するシリコーンがアミノ変性シリコーン化合物である場合、吸水性ポリマー粒子はアニオン性の重合体であることが、好ましく、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマー及び/又はその塩の重合体が、更に好ましい。これは、1種以上の官能基を有するシリコーンのアミノ基及び/又はアンモニウム基と吸水性ポリマー粒子のカルボキシ基の化学結合により、1種以上の官能基を有するシリコーンを、ポリマー粒子が有することができる。また、架橋剤として、ポリグリシジルエーテルを用いた場合、ポリグリシジルエーテルのエポキシ基とアミノ基及び/又はアンモニウム基との反応により、架橋剤を連結基として、1種以上の官能基を有するシリコーンを有することができる。
- 20 【0095】1種以上の官能基を有するシリコーンがカルボキシ変性シリコーン化合物である場合、吸水性ポリマー粒子はアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物の重合体もしくは、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマー及び/又はその塩の重合体が好ましい。吸水性ポリマー粒子がアミノ基含有不飽和モノマーやそれらの四級化物の重合体の場合、吸水性ポリマー粒子は、共有又はイオン結合により、1種以上の官能基を有するシリコーンを直接有することができる。また、吸水性ポリマー粒子が、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマー及び/又はその塩の重合体の場合、架橋剤として、例えば多価金属塩を用いることで、イオン結合により、架橋剤を連結基として、1種以上の官能基を有するシリコーンを有することができる。

- 30 【0096】1種以上の官能基を有するシリコーンが、ヒドロキシ基及びエポキシ基から選ばれる官能基を有するシリコーン化合物である場合、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマー及び/又はその塩の重合体と反応させることで、化学結合により、ポリマー粒子が1種以上の官能基を有するシリコーンを有することができる。
- 40 【0097】以上のような原料、製造法により製造される本発明のシリコーン変性吸水性ポリマー粒子は、次のように化粧料中に好適に配合されてその特性を化粧料に付与する。

- 【0098】[化粧料]本発明のシリコーン変性吸水性ポリマー粒子の化粧料中の含有量は、その化粧料の目的に応じて適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、1~50重量%、特に1~30重量%が好ま

- 50

しい。配合量が1重量%以上であれば十分な感触改善効果が得られる。

【0099】本発明の化粧料は、シリコン変性吸水性ポリマー粒子が直接水と接触しない形態であれば、特に限定されず、油中水型又は水中油型の乳化化粧料、油性化粧料、スプレー化粧料、スティック状化粧料のいずれでもよい。また本発明の化粧料の種類も特に限定されず、例えばバック、ファンデーション、口紅、ローション、コールドクリーム、ハンドクリーム、皮膚洗浄剤、柔軟化粧料、栄養化粧料、収斂化粧料、美白化粧料、シワ改善化粧料、老化防止化粧料、洗浄用化粧料、制汗剤、デオドラント剤等の皮膚化粧料；リンス、トリートメント、整髪剤、養毛剤、スタイリング剤、毛髪感触向上剤等の毛髪化粧料が挙げられる。

【0100】これらの中では、制汗剤、デオドラント剤として、好ましく用いられ、他の発汗抑制剤と共に用いられることも好ましい。発汗抑制剤としては、アラントインクロヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、クロロヒドロキシアルミニウム、アラントインジヒドロキシアルミニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、水酸化アルミニウムなどのアルミニウム塩、アルミニウムジルコニウムテトラクロロヒドロキシグリシン、アルミニウムジルコニウムペンタクロロヒドレートなどのアルミニウムジルコニウム錯体、酸化亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛等の亜鉛塩、サリチル酸、タンニン酸等が挙げられる。中でも、アラントインクロヒドロキシアルミニウム、塩化アルミニウム、クロロヒドロキシアルミニウム、水酸化アルミニウムが特に好ましい。発汗抑制剤の配合量は、制汗剤中に0.01~15重量%とするのが好ましく、0.1~5重量%とするのが特に好ましい。

【0101】また、本発明の化粧料は、さらにシリコン油を含有することにより、よりべとつき感を低減し、さっぱりした使用感を与える化粧料が得られる。かかるシリコン油としては、特に限定されないが、粘度(25℃)50mm²/s以下のものが好適に使用できる。これは高粘度になるにつれ、それを多量に用いた結果として、感触的に油っぽさが生じ、使用感上好ましくないからである。具体例としては、低重合度のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の鎖状のシリコン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の必要に応じてこれらの1種又は2種以上を適宜選択して用いることができる。シリコン油は、本発明の化粧料中に0.01~5重量%、特に0.1~1重量%配合するのが好ましい。

【0102】更に本発明の化粧料が、アルコールを、含有することが、さっぱりした感触を与えるので好ましい。このようなアルコールとしては、エタノール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトールの炭素数1~6の一価又は多価ア

ルコール等が挙げられる。中でも、一価アルコール、特にエタノールが特に好ましい。アルコール類の配合量は、本発明の化粧料中に5~30重量%とするのが好ましく、シリコン変性吸水性ポリマー粒子の2~50重量倍とすることが特に好ましい。

【0103】本発明の化粧料には、更に化粧料成分として一般に使用されているその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で、上記化粧料の形態、種類等に応じて適宜配合することができる。

【0104】かかる化粧料成分としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ナイロンパウダー、ポリメチルシルセスキオキサン、硫酸バリウム等の体質顔料；酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄等の無機顔料；これら粉体をシリコン処理、金属石けん処理、N-アシルグルタミン酸処理等の表面疎水化処理した粉体；固体状又は液状のバラフィン、固形バラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン、セレシン、オゾケライト、モンタンろう等の炭化水素類；オリーブ、地ろう、カルナウバろう、ラノリン、鯨ろう等の植物性油脂、動物性油脂又はロウ；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルミリスチン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、ブチルステアリン酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル類；セチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコール、ヘキシルデシルアルコール等の高級アルコール類；カチオン化セルロース、カルボキシベタイン型ポリマー、カチオン化シリコン等の吸着又は増粘剤；グリコール、ソルビトール等の保湿作用を有する多価アルコール類；美白剤、鎮痛消炎剤、鎮痒剤、殺菌消毒剤、収斂剤、皮膚軟化剤、ホルモン剤等の薬効成分；水；界面活性剤；W/O又はO/W型乳化剤；ポリエーテル変性シリコン、ポリエーテル・アルキル変性シリコン、グリセリルエーテル変性シリコン等のシリコン油用の乳化剤；メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、トラガント、寒天、ゼラチン等の増粘剤；その他、乳化安定剤、キレート剤、紫外線防御剤、pH調整剤、防腐剤、色素類、香料などが挙げられる。

【0105】本発明の化粧料は、それぞれ常法に従って製造される。

【0106】

【実施例】<粒径測定方法>実施例にて合成したポリマー微粒子をシクロヘキサンの加え、これを超音波処理することで該微粒子分散液を調製し、(株)堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(型番：LS230)にて、相対屈折率が1.10(ポリマー微粒子の屈折率を1.57、シクロヘキサンの屈折率1.43とする)の条件にて、粒径を測定した際のメジアン径を平均粒径とし、標準偏

差値を平均粒径で除した値を粒度分布とした。

【0107】＜吸水量測定法＞各試料5gに水1000mlを加え、30分間懸濁攪拌(100rpm、25℃)後、2,000G、30分間の遠心分離を行い、上清を静かに捨てた後重量を測定し初期試料重量との差から吸水量を求めた。

【0108】＜消臭能評価法＞

(1) 7cm×6mmの匂い紙(香料試験紙、大文字洋紙社製)に150mgのシリコン変性ポリマー粒子(5重量%水溶液)を塗布する(約1cm²)。

(2) 続いて同じ匂い紙に悪臭溶液〔モデル臭(イソ吉草酸0.005%水溶液)〕を50mg含浸させる。

(2) 3Lビーカーの中に悪臭+消臭基剤をつけた匂い紙を立て、サララップ(商標)で封をし、20分間(20℃)放置後、ビーカーに充満した匂いを官能評価する。リファレンスとして悪臭のみをつけた匂い紙を立てたビーカーも用意する。

臭い評価: ◎: 無臭~臭いを特定できない

○: やや臭う

△: 明らかに臭う

×: 強く臭う。

【0109】＜使用感評価法(乾燥時)＞各試料0.2gを前腕部に均一に塗布し、粉末ののび、サラサラ感を官能評価し、下記の基準に従いスコア化した。

5.....全くべとつかず、非常によくのび、非常にサラサラする

4.....よくのび、サラサラする

3.....ややべとつきがあり、ややのびが悪い

2.....のびが悪く、ザラつくもしくはべたつく

1.....非常にのびが悪く、かなりザラつくもしくはべたつく。

【0110】＜使用感評価法(発汗時)＞各試料0.2gを前腕部に均一に塗布し、40℃75%RHの部屋に入り、30分後のべとつきの度合、サラサラ感を官能評価し、下記の基準に従いスコア化した。

5.....全くべとつかず、非常によくのび、非常にサラサラする

4.....よくのび、サラサラする

3.....ややべとつきがあり、ややのびが悪い

2.....のびが悪く、ヌルつくもしくはべたつく

1.....非常にのびが悪く、かなりヌルつくもしくはべたつく。

【0111】(実施例1)メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製)300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%重量対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)15.

0g(5.0重量%対メタクリル酸)を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlにアミノ変性シリコンA(東芝シリコン製XF42-703、粘度(25℃)1000mm²/s、アミン当量:1500g/mol)15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモキサナーを用い、回転数10000rpmで5分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mlを入れ350rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.2μmであった。実施例1で得られた乾燥状態のシリコン変性ポリマー粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真を図1、2に示す。

【0112】(実施例2~5)表1のモノマー、分散剤、架橋剤を用い、実施例1の方法に準じて各ポリマー微粒子を得た。

【0113】(実施例6)メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製)300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%重量対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlにアミノ変性シリコンA(粘度(25℃)1000mm²/s、アミン当量:1500g/mol)15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモキサナーを用い、回転数10000rpmで5分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mlを入れ350rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し300mlの脱水を行ったところ

で、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)3.0g(1.0重量%対メタクリル酸)を20gのイオン交換水に溶解した溶液を5分間で滴下した。1時間熟成後、1300mlのシクロヘキサンを蒸発留去、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって380gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.9μmで

あった。

【0114】(実施例7)メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製)300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%重量対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)9.0g(3.0重量%対メタクリル酸)を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlにアミノ変性シリコンA(粘度(25℃)1000mm²/s、アミン当量:1500g/mol)15gを溶解して得られた溶液に添加し、モノマー滴の粒径が約50μmになるようにホモミキサーを用いて油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mlを入れ350rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、更に1300mlのシクロヘキサンを蒸発留去後、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって357gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は50μmであった。

【0115】(実施例8)メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製)300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%重量対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液を加え、均一に溶解した。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン1500mlとアミノ変性シリコンC(信越シリコン製KF-861、粘度(25℃)3500mm²/s、アミン当量:2000g/mol)15gを入れ450rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和水溶液を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し300mlの脱水を行ったところで、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)3.0g(1.0重量%対メタクリル酸)を20gのイオン交換水に溶解した溶液を5分間で滴下した。、昇温し340mlの脱水を行い、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって364gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径

は230μmであった。

【0116】(比較例1)メタクリル酸(三菱レイヨン(株)製)300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%重量対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)15.0g(5.0重量%対メタクリル酸)を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlに分散安定剤であるシュガーエステル(商品名、リョートーシュガーエステルS570とS770の等重量混合物、三菱食品(株)製)15g(5.0重量%対メタクリル酸)を溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000rpmで5分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mlを入れ350rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、更に1300mlのシクロヘキサンを蒸発留去後、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた乾燥ポリマー微粒子の平均粒径は2.2μmであった。

【0117】(実施例9)比較例1で得られた吸水性ポリマー微粒子372gをシクロヘキサン2000mlとアミノ変性シリコンD(信越シリコン製KF-864、粘度(25℃)1700mm²/s、アミン当量:3800g/mol)15g(4重量%対吸水ポリマー)を入れ、系内を75℃に加熱して350rpmで30分攪拌した。次いでイオン交換水150gを滴下し、更に75℃にて30分攪拌した後、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)3.0g(0.8重量%対吸水ポリマー)を20gのイオン交換水に溶解した溶液を5分間で滴下した。還流温度で更に4時間熟成を行った後脱水管を取り付け、昇温し100mlの脱水を行い、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって375gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.4μmであった。

【0118】(実施例10)ジメチルアミノエチルメタクリレート(ジエチル硫酸四級化物水溶液180g(有効分90%)、N,N-ジメチルアクリルアミド120g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(商品名、NK-14G、新中村化学(株)製)14g、メタ

クリル酸5g、イオン交換水415g、過硫酸カリウム1.2gを3Lのビーカーに取り、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlにアミノ変性シリコンA（東芝シリコン製XF42-703、粘度（25℃）1000mm²/s、アミン当量：1500g/mol）15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000rpmで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に油中水型分散滴を、還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜に入れ350rpmで撹拌し、窒素置換した後、系内を75℃に昇温し4時間重合を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって280gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.5μmであった。

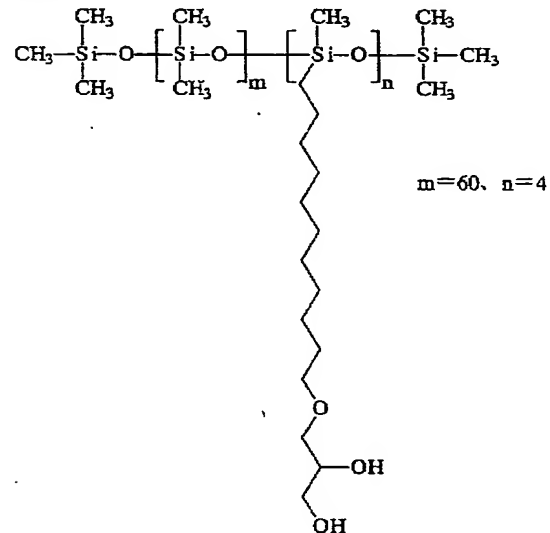
【0119】（実施例11）N、N-ジメチルアクリルアミド300g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（商品名、NK-14G、新中村化学（株）製）4.5g、メタクリル酸5g、イオン交換水400g、過硫酸カリウム1.2gを3Lのビーカーに取り、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlにアミノ変性シリコンA（東芝シリコン製XF42-703、粘度（25℃）1000mm²/s、アミン当量：1500g/mol）15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000rpmで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に油中水型分散滴を、還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜に入れ350rpmで撹拌し、窒素置換した後、系内を75℃に昇温し4時間重合を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって290gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.3μmであった。

【0120】（実施例12）メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）300gとイオン交換水135gを3Lのビーカーに取り、冷却しつつ撹拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液348gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g（0.4%重量対メタクリル酸）を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコールEX810、長瀬化成（株）製）15.0g（5.0重量%対メタクリル酸）を加え、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlに特開平5-112424号製造例7に基づいて合成した、下記構造式で表わされるヒドロキシ変性シリコン15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000rpm

で5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mlを入れ350rpmで撹拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、冷却後、ろ過により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって355gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は1.8μmであった。

【0121】

【化9】



【0122】（実施例13）ジメチルアミノエチルメタクリレートのジエチル硫酸四級化物水溶液180g（有効分90%）、N、N-ジメチルアクリルアミド120g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（商品名、NK-14G、新中村化学（株）製）14g、イオン交換水415g、過硫酸カリウム1.2gを3Lのビーカーに取り、均一に溶解した。得られた溶液を3Lのビーカー中、シクロヘキサン1500mlに特開2002-114849号公報実施例1記載に基づいて合成したカルボキシ変性シリコン（アミノエチルアミノプロピル変性シリコン（信越化学（株）製 KF-869）と無水コハク酸の縮合物、無水コハク酸による変性率93%）15gを溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数10000rpmで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に油中水型分散滴を、還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜に入れ350rpmで撹拌し、窒素置換した後、系内を75℃に昇温し4時間重合を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mlの脱水を行い、冷却後、ろ過

により、ポリマー粒子を分離した。減圧下で蒸発乾燥を行うことによって285gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は3.0 μm であった。

【0123】(比較例2) 80重量%の工業用アクリル酸255gとイオン交換水135gを2Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30重量%の苛性ソーダ水溶液284gを滴下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム0.8g(0.4%重量対メタクリル酸)を20gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)0.1g(0.05重量%対アクリル酸)を加え、均一に溶解した。次に還流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン1000mlとエチルセルロース(商品名N-100、ハーキュレス社製)10.2g(5重量%対アクリル酸)を入れ450rpmで攪拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した溶液の中に、アクリル酸部分中和水溶液を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、還流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し250mlの脱水を行い、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾燥を行うことによって250gの粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた乾燥ポリマー微粒子の平均粒径は250 μm であった。

【0124】(比較例3) 比較例1で得られた白色乾燥ポリマー100gに、ジメチルポリシロキサン(50 m^2/s 、TSF-451-50A、ジーイー東芝シリコン(株))0.1gを添加し十分混合した。

【0125】(比較例4) 比較例1で得られた白色乾燥

ポリマー100gに、ポリエチレンオキサイド変性シリコンオイル(KF351A、信越シリコン(株))0.1gを添加し十分混合した。

【0126】実施例1、比較例3、比較例4のポリマー粒子30gを、クロロホルム300ml(50℃、30rpm、2時間)中で、攪拌し、遠心分離する洗浄を、3回繰り返した。IPCの元素分析の結果、実施例1のポリマー粒子は、洗浄前後でも、ケイ素原子が検出された。比較例3、4のポリマー粒子では、検出することが出来なかった。次に、実施例1のポリマー粒子の表面は、ESCA(X線光電子分光法)の分析により、シリコン原子が表面近傍に存在することがわかった。

【0127】また、実施例6(アミノ変性シリコン仕込量:5.0重量%対メタクリル酸)において、重合を行い、冷却後に濾過を行わず減圧乾燥して得たポリマー微粒子10gに対して400mlのクロロホルムでソックスレー抽出(70℃、4時間)を行った。抽出物に含まれるアミノ変性シリコンを、 $^1\text{H-NMR}$ による定量結果から計算すると、抽出されずにポリマー粒子上に固定化されているアミノ変性シリコン量は3.0重量%対メタクリル酸であった。

【0128】上記実施例1~13及び比較例1、2のポリマー粒子の吸水量、消臭能、使用感(乾燥時、発汗時)を評価した結果を表1及び表2に示す。表1及び表2からメタクリル酸モノマーから重合されたシリコン変性吸水性ポリマー粒子(塩)は、悪臭の原因である短鎖カルボン酸の中和による脱臭効果が高いことがわかる。

【0129】

【表1】

| | | | 実施例 | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|------|-----------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | 1 | 2 | |
| | | | | | | | | | | | 重合時 | 重合後 (後処理) | | | |
| 原料 | モノマー | 種類 | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | アクリル酸K | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | メタクリル酸 Na | — | メタクリル酸 Na | メタクリル酸Na | |
| | | 中和度 | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | 75% | — | 75% | 75% |
| | 分散剤 | 種類 | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンB | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンC | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンA | 73/変性 シリコーンC | シロ- エステル | — | シロ- エステル | エチル セルロース |
| | | 添加量 | 5重量% | 2重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | 5重量% | — | 5重量% | 5重量% |
| | 表面 処理剤 | 種類 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 73/変性 シリコーンD | — | — | |
| | | 添加量 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 4重量% | — | — | |
| | 架橋剤 | 種類 | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | PGPGE (EX512) | EGDGE (EX810) | PEGDMA (NK-9G) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) | EGDGE (EX810) |
| | | 添加量 | 5重量% | 1重量% | 1重量% | 5重量% | 3重量% | 1重量% | 3重量% | 1重量% | 5重量% | 0.8重量% | 5重量% | 0.05重量% | |
| | ポリマー | 収率 | | 97% | 95% | 95% | 97% | 97% | 98% | 92% | 94% | 97% | | 93% | 92% |
| | | 平均粒径 | | 2.2 μm | 2.3 μm | 2.1 μm | 2.7 μm | 2.2 μm | 2.9 μm | 50 μm | 230 μm | 2.4 μm | | 2.2 μm | 250 μm |
| 粒度分布 | | 0.45 | 0.47 | 0.43 | 0.53 | 0.45 | 0.5 | 0.45 | 0.57 | 0.57 | | 0.58 | 0.61 | | |
| 吸水量 | | 15g/g | 75g/g | 95g/g | 20g/g | 110g/g | 95g/g | 55g/g | 350g/g | 13g/g | | 12g/g | 350g/g | | |
| 評価 | 消臭性 | | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | | ○ | △ | |
| | 使用感 | 乾燥時 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | | ○ | △ | |
| | | 膨潤時 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | | △ | × | |

【0130】

* * 【表2】

| | | 実施例 | | | |
|------|------|--|--|---------------------------|--|
| | モノマー | 10 | | 11 | |
| | | 12 | | 13 | |
| 原料 | 種類 | ジメチルアミノエチルメタクリレート のジエチル硫酸四級化物、 NN-ジメチルアクリルアミド、 メタクリル酸 | | NN-ジメチルアクリルアミド、 メタクリル酸 | |
| | | 75% | | 75% | |
| | 分散剤 | アミノ変性シリコーンA | | アミノ変性シリコーンA | |
| | | 5.3重量% | | 4.9重量% | |
| | 架橋剤 | PEGDMA(NK-14G) | | PEGDMA(NK-14G) | |
| | | 5重量% | | 1.5重量% | |
| ポリマー | 収率 | 93% | | 94% | |
| | | 2.5 μm | | 2.3 μm | |
| | 粒度分布 | 0.48 | | 0.52 | |
| | | 18g/g | | 11g/g | |
| 評価 | 消臭性 | — | | ○ | |
| | | ◎ | | ◎ | |
| | 使用感 | ○ | | ○ | |
| | | ○ | | ○ | |

【0131】(注)

*添加量：何れも対モノマー重量比（反応時）、対吸水性ポリマー粒子重量比（重合後、後処理時）

*EGDGE：エチレングリコールジグリシジルエーテルであり、EX810は、デナコールEX810（長瀬化成（株）製）である。

*PGPGE：ポリグリセロールポリグリシジルエーテルであり、EX512は、デナコールEX512（長瀬化成（株）製）である。

*PEGDMA：ポリエチレングリコールジメタクリレ

ートであり、NK-9G、NK-14Gは、それぞれポリエチレングリコール重合度n=9、n=14のポリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学（株）製）である。

*アミノ変性シリコーンA：ジーイー東芝シリコーン（株）製XF42-703、粘度（25℃）1000mm²/s、アミン当量1500g/mol

*アミノ変性シリコーンB：信越シリコーン社製KF-867、粘度（25℃）1300mm²/s、アミン当量1700g/mol

*アミノ変性シリコーンC: 信越シリコーン社製KF-861、粘度(25℃)3500mm²/s、アミン当量2000g/mol

*アミノ変性シリコーンD: 信越シリコーン社製KF-864、粘度(25℃)1700mm²/s、アミン当量3800g/mol。

【0132】処方例1、2 比較処方例1、2 (制汗ス*

| | | 処方例1 | 処方例2 | 比較 処方例1 | 比較 処方例2 |
|-------------|-----------------------------------|------|------|------------|------------|
| 組成 (重量%) | a) オクタメチルシクロテシロキサン | 34.0 | 34.0 | 34.0 | 34.0 |
| | b) ジメチコーン6cs | 34.0 | 34.0 | 34.0 | 34.0 |
| | c) パラフィンワックス | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | d) 実施例2の吸水性ポリマー | 20.0 | 18.0 | — | — |
| | e) 比較例1の吸水性ポリマー | — | — | 20.0 | 18.0 |
| | f) アルミニウムジルコニウム クロルハイドレックスグリシン | — | 2.0 | — | 2.0 |
| 使用感(乾燥時) | | 5 | 5 | 4 | 2 |
| 使用感(発汗時) | | 4 | 5 | 2 | 1 |

*ジメチコーン6cs: 信越シリコーン(株)製 KF96-6cs

*パラフィンワックス: 日本精蠟(株)製 HNP-9

【0134】処方例3、比較処方例3 (制汗ボディーパウダー)

表4の成分a)~f)をヘンシェルミキサーで均一に混合し、次いでそれを容器に充填し、制汗ボディーパウダ※

*ティック)

表3の成分a)~f)を加熱下において均一に混合し、次いでそれを容器に充填し、自然冷却することにより、制汗スティックを得た。評価結果を併せて表3に示す。

【0133】

【表3】

※ーを得た。評価結果を併せて表4に示す。

【0135】

【表4】

| | | 処方例3 | 比較処方例3 |
|-------------|--------------------|-------|--------|
| 組成 (重量%) | a) アルミニウムクロルハイドレート | 5.00 | 5.00 |
| | b) トリクロサン | 0.01 | 0.01 |
| | c) 実施例2の吸水性ポリマー | 28.0 | — |
| | d) 比較例1の吸水性ポリマー | — | 28.0 |
| | e) タルク | 残部 | 残部 |
| | f) 香料 | 適量 | 適量 |
| 合計 | | 100.0 | 100.0 |
| 使用感(乾燥時) | | 5 | 3 |
| 使用感(発汗時) | | 4 | 1 |

【0136】処方例4 (パウダースプレー)

下記成分a)~c)をニーダーにて混合、d)及びe)をブレンダーで混合し各々をスプレー缶中に充填し、更★

a) 実施例1の吸水性ポリマー

b) アクリルポリマー粒子

(松本油脂(株)製、マイクロスフェアM305、7μm)

c) タルク

d) パルミチン酸イソプロピル

★にf)及びg)を充填し、パウダースプレーを得た。得られたパウダースプレーは乾燥時の使用感はランク5、発汗時の使用感はランク4であった。

2.0重量%

1.0重量%

0.5重量%

1.5重量%

- e) 香料 0.2重量%
 f) イソペンタン 10.0重量%
 g) 液化石油ガス 残量(合計100.0重量%)。

〔0137〕処方例5 (コンパクト状デオドラントパウダー)

下記成分a)～d)をヘンシェルミキサーで混合し、この混合物に対して成分d)、e)を添加した後、解砕器で粉碎し、これを中皿充填、次いで加圧成型し、コンパ*

＊クト状デオドラントパウダーを得た。得られたコンパクト状デオドラントパウダーは乾燥時の使用感はランク5、発汗時の使用感はランク5であった。また、消臭効果が、確認された。

- a) 実施例5の吸水性ポリマー 50.0重量%
 b) N-ラウロイルリジン 10.0重量%
 c) タルク 20.0重量%
 d) 酸化亜鉛 10.0重量%
 (堺化学(株)製、FINEX-75)
 d) ジメチコーン20cs 2.0重量%
 e) ジメチコーン6cs 8.0重量%

(合計100.0重量%)

＊ジメチコーン20cs: 信越シリコン(株)製 KF96-20cs

＊ジメチコーン6cs: 信越シリコン(株)製 KF96-6cs。

〔0138〕処方例6 (ロールオン型制汗剤)

下記成分a)～e)を混合し、ロールオン容器にいれ、20はランク4であった。ロールオン型制汗剤を調製した。得られたロールオン型*

※制汗剤は、乾燥時の使用感はランク4、発汗時の使用感

- a) オクタメチルシクロテトラシロキサン 65.0重量%
 b) ジメチコーン6cs 6.0重量%
 c) エタノール 20.0重量%
 d) グリセリン 4.0重量%
 e) 実施例6の吸水性ポリマー 5.0重量%

(合計100.0重量%)

＊ジメチコーン6cs: 信越シリコン(株)製 KF96-6cs。

〔0139〕処方例7 (パウダーファンデーション)

下記a)～e)をヘンシェルミキサーで混合し、これに30 f)～i)を加熱溶解したものを添加し、混合粉碎する。これを中皿に充填し加圧成型してパウダーファンデ★

★ーションを得た。得られたパウダーファンデーションは乾燥時の使用感はランク5、発汗時の使用感はランク5であり、しかも、化粧の汗うきがなく、化粧持ち、使用性に優れたパウダーファンデーションであった。

- a) 実施例4の吸水性ポリマー 5.0重量%
 b) 酸化亜鉛 20.0重量%
 (堺化学(株)製、FINEX-75)
 c) 球状シリカ 25.0重量%
 (旭硝子製、NP-30、3μm)
 d) マイカ 15.0重量%
 e) タルク 25.0重量%
 f) 着色顔料 適量
 g) ジメチコーン6cs 3.0重量%
 h) パラメトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル 2.5重量%
 i) 防腐剤 適量(合計100.0重量%)

＊ジメチコーン6cs: 信越シリコン(株)製 KF96-6cs。

〔0140〕処方例8 (油性ファンデーション)

下記a)～i)を加え、混合物をロールミルで練る。再融解して調色したのち、攪拌しながら脱気し、60℃で香料o)を☆

☆加えたのち、容器に流し込み、放冷して油性ファンデーションを得た。得られた油性ファンデーションは乾燥時の使用感はランク4、発汗時の使用感はランク4であり、しかも、化粧の汗うきがなく、化粧持ち、使用性に優れたパウダーファンデーションであった。

- a) オクタメチルシクロテトラシロキサン 25.0重量%

| | |
|---|----------------|
| b) ジメチコーン6cs | 15.0重量% |
| c) スクワラン | 5.0重量% |
| d) アルキル変性シリコーンワックス (信越シリコーン製、KF7002) | 3.0重量% |
| e) マイクロクリスタリンワックス | 3.0重量% |
| f) キャンドリラワックス | 3.0重量% |
| g) イソプロピルバルミテート | 3.5重量% |
| h) 防腐剤 | 適量 |
| i) 酸化防止剤 | 適量 |
| j) 酸化チタン (ティカ製、MT-500B) | 15.0重量% |
| k) 球状シリカ (旭硝子製、NP-30、3 μ m) | 10.0重量% |
| l) タルク | 3.0重量% |
| m) 実施例4の吸水性ポリマー | 3.0重量% |
| n) 着色顔料 | 5.0重量% |
| o) 香料 | 適量(合計100.0重量%) |

*ジメチコーン6cs: 信越シリコーン(株)製 KF96-6cs

【0141】処方例9(ジェル状デオドラント剤) *の使用感はランク4であった。また、消臭効果が、確認された。
下記a)~f)の組成からなるジェル状デオドラント剤 20 された。
を調製したところ、乾燥時の使用感はランク4、発汗時*

| | |
|---|----------------|
| a) アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体 (グッドリッチ社製カーボボールC981) | 0.3重量% |
| b) トリクロサン | 0.1重量% |
| c) シリコンパウダー (信越シリコーン製、KMP599) | 1.0重量% |
| d) 実施例1の吸水性ポリマー | 2.0重量% |
| e) エタノール | 3.0重量% |
| f) 水 | 残量(合計100.0重量%) |

【0142】処方例10(シート状デオドラント剤) ※ころ、乾燥時の使用感はランク5、発汗時の使用感はランク5であった。また、消臭効果が、確認された。
下記b)~f)の組成からなる分散液剤を、a)に対し
て含浸率270%、液剤量108g/m²で調製したと ※

| | |
|---------------------------------|----------------|
| a) バルブシート(40g/cm ²) | 0.3重量% |
| b) 実施例1の吸水ポリマー | 2.0重量% |
| c) ジメチコーン6cs | 5.0重量% |
| d) エタノール | 15.0重量% |
| e) パラオキシ安息香酸エチル | 0.1重量% |
| f) 水 | 残量(合計100.0重量%) |

*ジメチコーン6cs: 信越シリコーン(株)製 KF96-6cs

【0143】

【発明の効果】本発明のシリコーン変性吸水性ポリマー粒子は、1種以上の官能基を有するシリコーン化合物で、吸水性ポリマー粒子の表面に、化学結合により、被覆されているものである。シリコーンオイルを単に混合したものと異なり、化粧品中に配合されても、シリコーン化合物が、吸水性ポリマー粒子の表面に、安定に存在している。本発明のシリコーン変性吸水性ポリマー粒子は、吸水時、ポリマー粒子表面の融着性に起因するゲル

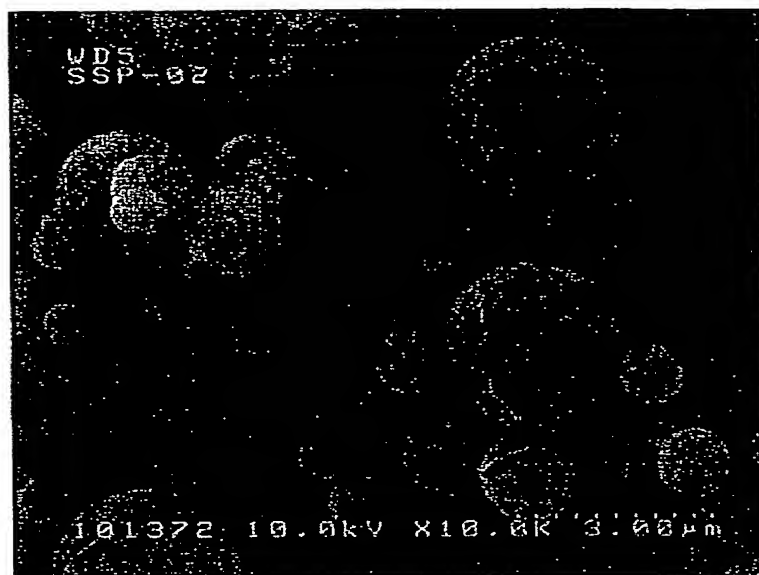
ブロッキング(まこ現象)やベトツキ感が著しく低減されたものであり、化粧品として用いられた時、好ましい使用感を有するものである。

【図面の簡単な説明】

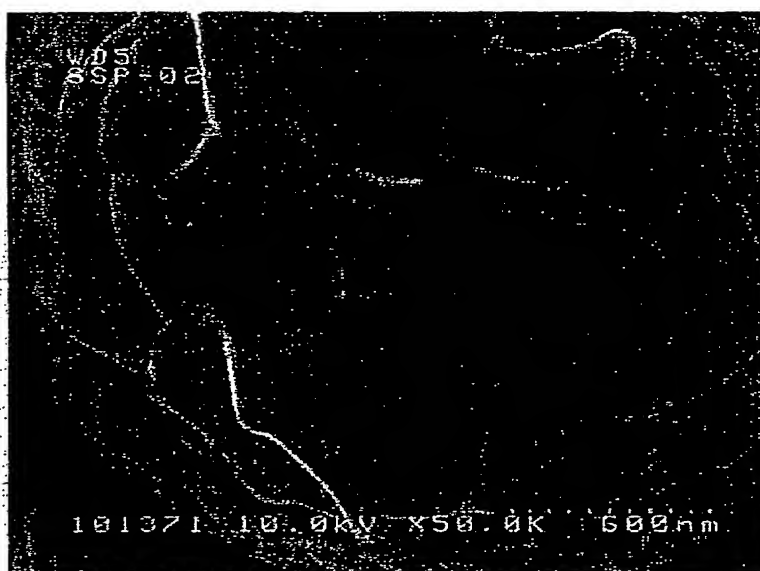
【図1】実施例1で得られたシリコーン変性ポリマー粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真を示す図である。

【図2】図1のシリコーン変性ポリマー粒子の拡大SEM写真を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

A 6 1 K 7/00

7/02

7/32

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

7/02

7/32

テマコード (参考)

S

U

Z

BEST AVAILABLE COPY

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

(72)発明者 長谷部 佳宏
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

F ターム(参考) 4C083 AB212 AB222 AB242 AB432
AC012 AC022 AC102 AC122
AC342 AC352 AC662 AC742
AC812 AD152 AD161 AD162
AD172 AD192 CC01 CC17
4F070 AA29 AB13 D801 D803 D806
DC02 DC05 DC11 DC16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.